



Etude des propriétés optiques de boîtes quantiques semiconductrices II-VI pour leur application à l'émission à un photon à haute température

Sebastian Moehl

► To cite this version:

Sebastian Moehl. Etude des propriétés optiques de boîtes quantiques semiconductrices II-VI pour leur application à l'émission à un photon à haute température. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2005. Français. NNT : . tel-00010332

HAL Id: tel-00010332

<https://theses.hal.science/tel-00010332>

Submitted on 29 Sep 2005

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

présentée par

Sebastian MOEHL

pour obtenir le titre de

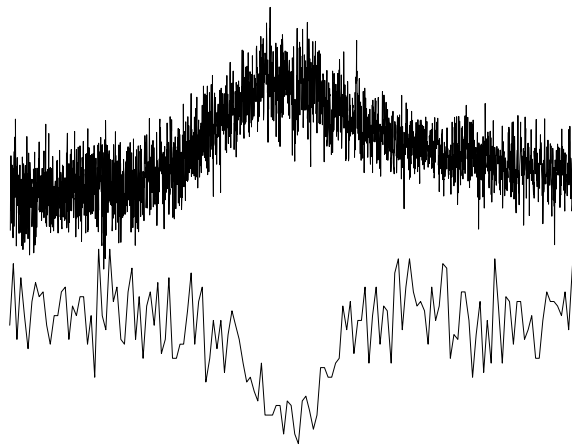
Docteur de l'Université Joseph Fourier – Grenoble I
Discipline : Physique

**Etude des propriétés optiques de boîtes quantiques
semiconductrices II-VI pour leur application à
l'émission à un photon à haute température**

soutenue publiquement le vendredi 23 septembre 2005

Composition du jury :

Président :	Roger GROUSSON
Rapporteurs :	Pierre GILLIOT Pierre LEFEBVRE
Examineur :	Manfred BAYER
Directeur de thèse :	Kuntheak KHENG



*En haut : Photoluminescence de boîtes quantiques CdTe à température ambiante.
En bas : Dégrouperement de photons sur une boîte quantique CdTe unique.*

Table des matières

Remerciements	5
Présentation du projet	7
1 Emetteur à un photon II-VI	11
1.1 Boîtes quantiques semiconductrices II-VI	11
1.2 Microcavités et effet Purcell	17
1.3 Application à la cryptographie quantique	21
2 Spectroscopie optique à haute résolution spatiale	25
2.1 Approches	25
2.2 Dispositif expérimental	26
2.3 Résolution spatiale	31
2.4 Champ proche	35
2.5 Améliorations par rapport à la microscopie optique standard	36
3 Propriétés optiques limitant l'émission à un photon	43
3.1 Echantillons étudiés	43
3.2 Structure fine	44
3.3 Fluctuations spectrales	54
3.4 Clignotement et blanchissement	60
3.5 Biexciton	61
3.6 Trion	72
3.7 Temps de déclin	79
3.8 Conclusion	85
4 Propriétés optiques à hautes températures	87
4.1 Réduction des constantes de couplage exciton – phonon	87
4.1.1 Rappels théoriques	87
4.1.2 Quelques résultats expérimentaux précédents	93
4.1.3 Résultats sur nos boîtes	93
4.2 Amélioration du confinement excitonique	104
4.2.1 Rappels théoriques	104
4.2.2 Quelques résultats expérimentaux précédents	106
4.2.3 Résultats sur nos boîtes	107
4.3 Décalage de la bande interdite	123

4.3.1	Rappels théoriques	124
4.3.2	Résultats sur nos boîtes	126
4.4	Conclusion	128
5	Emission à un photon	131
5.1	Rappels théoriques	131
5.2	Quelques résultats expérimentaux précédents	134
5.3	Identification des raies	138
5.4	Auto-corrélation	140
5.5	Corrélation croisée	141
5.6	Conclusion	143
	Conclusion générale	145
	A Relaxation par phonons optiques	147
	B Effet Purcell dans des micropiliers	151
	Echantillons	155
	Abréviations	157
	Manifestations scientifiques	159
	Bibliographie	163

Remerciements

Tout d'abord je veux remercier Kuntheak Kheng pour avoir accepté le double rôle de direction et d'encadrement de ce travail et pour la proposition d'un sujet de thèse passionnant et surtout varié qui m'a laissé la liberté de mettre des accents personnels. Cette liberté ne l'a pas empêché d'avoir eu toujours une oreille ouverte et d'avoir apporté son support et ses conseils qui étaient bien appréciés.

Merci également à Jean-Michel Gérard pour la proposition du sujet dans le cadre du projet «photon bleu» et son accueil au sein de l'équipe mixte. Son engagement dans des questions physiques et administratives et son intérêt permanent étaient très motivants.

Je remercie profondément Pierre Gilliot et Pierre Lefebvre d'avoir bien voulu être rapporteurs de ce travail, ainsi que Manfred Bayer et Roger Grousseau pour leur participation à mon jury.

Je tiens également à remercier Henri Mariette pour la co-tutelle de ce travail et son suivi continu de mes travaux de physicien qui commençait bien avant le début de cette thèse.

Merci également à tous les autres responsables plus ou moins impliqués dans le projet «photon bleu» pour leur soutien et leurs conseils, notamment Jean-Philippe Poizat, Jan Gaj, Régis André, Le Si Dang, Christoph Simon et Robert Romestain. Le décès de Robert au cours de ce travail nous a tous profondément touchés.

Un merci particulier à mon collaborateur Christoph Couteau pour une ambiance de travail chaleureuse et agréable qui a permis de surmonter le long parcours difficile jusqu'au premier spectre d'auto-corrélation.

Merci aussi à mon collaborateur Ivan-Christoph Robin pour son «*team spirit*» et «les échantillons du siècle» qu'il a su fabriquer tous les jours.

Un grand merci à mon prédécesseur et ami Frank Tinjod pour son introduction dans divers dispositifs expérimentaux, la fabrication de mes premiers échantillons et son support à l'intérieur comme à l'extérieur du CEA.

Merci également à Laurent Maingault pour la succession de Frank en terme de fournisseur d'échantillons de tellurures.

Je tiens à remercier particulièrement Ronald Cox pour son support d'Anglais en tant que *native speaker* et les nombreuses discussions physiques et surtout non physiques que j'ai eu avec lui. Son départ vers l'autre côté de la ville a laissé une place vacante dans le premier étage. Mais son amabilité et son sens fin de l'humour resteront inoubliés !

Un grand merci aussi à Bruno Gayral pour son aide et ses conseils en particulier pendant les expériences de PLE, mais aussi à d'autres occasions, et à Joël Bleuse pour son support pour les expériences de PL résolues dans le temps.

Merci aussi à Markus Koch pour être intervenu lors des expériences de micro-PL résolues dans le temps.

Un merci particulier à Lucien Besombes et Yoan Léger pour la courte mais fructueuse collaboration lors des expériences de micro-PL sous champ magnétique.

Je veux aussi remercier Marlène Terrier pour être intervenue de nombreuses fois sur le process de mes échantillons, Eric Delamadeleine et Fabrice Donatini pour leur support technique dans les situations les plus différentes et Yoan Cure pour son aide en cas de problèmes informatiques.

Merci également à Yann Genuist et Laurent Jacqmin pour leur support lors de la conception et de l'installation de la caméra vidéo à l'intérieur du monochromateur.

Un grand merci à mes collaboratrices à l'extérieur du projet «photon bleu» Ségolène Olivier, Yoanna Nowicki et Sophie Carayon pour une ambiance de travail cordiale et des discussions intéressantes, par lesquelles j'ai eu l'occasion d'avoir des aperçus respectivement dans les domaines des émetteurs à un photon pompés électriquement, des microdisques et des nanocristaux.

Last not least, je tiens à remercier Bruno Daudin sans lequel je n'aurai pas pu faire la connaissance de l'équipe mixte en général et de mon directeur de thèse en particulier.

Ce manuscrit est dédié à mes parents et à Mimi. Qu'ils soient remerciés pour leur soutien permanent.

Présentation du projet

Parmi les nombreuses applications possibles des boîtes quantiques (BQ) semiconductrices dans des composants opto-électroniques, l'émission à un photon semble être l'une des plus prometteuses. En effet, la nature discrète des niveaux d'énergie ainsi que le renforcement de l'interaction coulombienne dans ce type de nanostructures les rend particulièrement adaptées à l'émission de photons un par un. Si les BQ de semiconducteurs III-V ont été plus étudiées, dans le contexte de l'émission à un photon aussi, les BQ de semiconducteurs II-VI présentent de nombreuses avantages par rapport à ces premières.

D'une part, l'interaction coulombienne y est encore plus grande, ce qui aboutit à des énergies d'émission d'une BQ donnée encore plus différentes suivant le nombre d'excitons qu'elle contient. Les différentes raies de photoluminescence (PL) correspondantes peuvent donc être distinguées jusqu'à de plus hautes températures, ce qui est crucial pour l'émission à un photon où l'on ne doit détecter que des photons d'une seule raie à la fois. Néanmoins il faudra comparer la séparation spectrale entre ces raies à leur élargissement causé par différents mécanismes, et essayer de minimiser l'influence de ces mécanismes, avant tout l'interaction exciton – phonon, devenant rapidement prépondérante s'il on augmente la température, mais aussi les fluctuations de charges au voisinage de la BQ.

Comme autre avantage des BQ II-VI, il faut nommer le temps de vie des excitons dans ces boîtes qui est considérablement plus court que dans les BQ III-V. Un émetteur à un photon pourra alors travailler à un taux de répétition plus important. De plus, il sera moins sensible aux mécanismes de déphasage qui se produit au cours de l'émission d'un photon, ce qui devient important dans le contexte de photons indiscernables tels qu'ils sont nécessaires dans la plupart des domaines de l'information quantique.

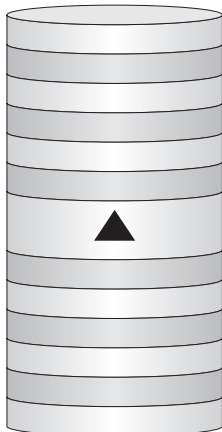


FIG. 1 –
Schéma d'une boîte quantique unique à l'intérieur d'un micropilier comportant une cavité avec des miroirs de Bragg.

Le temps de vie des excitons dans une BQ peut être davantage réduit si on l'intègre dans une microcavité. Le renforcement du taux de l'émission spontanée qui se produit alors est connu sous le nom de l'effet Purcell. La figure 1 représente un schéma d'un micropilier en tant qu'émetteur à un photon dans le cas où les deux miroirs de la microcavité sont des miroirs de Bragg. Chacun d'entre eux se compose d'une succession de couches fines de matériaux à deux indices optiques différents, symbolisés par deux couleurs différentes. L'effet du miroir est obtenu par la superposition des ondes réfléchies aux interfaces de ces couches. La BQ est située entre les deux miroirs, à l'intérieur de la microcavité au niveau d'un ventre de l'onde stationnaire lumineuse. Les dimensions latérales du micropilier doivent être petites (typiquement plusieurs centaines de nm), afin de maximiser l'effet Purcell et d'obtenir une structure qui contienne peu de BQ (dans le cas idéale : une seule). Après cette sélection *spatiale* de BQ on fera un filtrage *spectral* de l'émission, par lequel on pourra finalement détecter le signal de PL d'une raie unique.

Le dispositif de la figure 1, fabriqué avec des semiconducteurs II-VI par épitaxie par jets moléculaires (MBE pour *molecular beam epitaxy*), représente le but final de notre projet, à savoir la réalisation d'un émetteur à un photon rapide et opérationnel à hautes températures. Nous considérons les BQ de tellurures autant que les BQ de séléniures, bien que ces premières soient caractérisées d'un confinement d'excitons moins important, ce qui limite leur fonctionnement à hautes températures ; nous sommes néanmoins parvenus à surmonter partiellement cette limite grâce à la fabrication et l'étude de nouveaux types de boîtes de tellurures. La raison de cette démarche à deux voies est double. D'une part, la croissance des séléniures au sein de notre laboratoire a débuté au même moment que ce présent travail, de façon que les BQ de séléniures n'étaient pas disponibles dans un premier instant, alors que notre équipe est plus expérimentée dans la croissance des tellurures. D'autre part, la réalisation des miroirs de Bragg de tellurures a déjà été faite avant le début de ce travail, alors qu'elle est totalement nouvelle en combinaison avec des séléniures. En effet, la croissance monolithique d'un micropilier de la figure 1 entièrement en tellurures est possible, alors que l'emploi de BQ de séléniures entraîne, selon le savoir-faire actuel, l'utilisation de miroirs diélectriques ($\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ dans notre cas), dont la fabrication et la gravure avec une qualité comparable à celles des miroirs épitaxiés restent délicates de nos jours.

La réalisation de ce projet représente une tâche importante puisqu'elle comporte la fabrication d'échantillons avec des BQ par MBE, leur caractérisation, notamment optique par différentes techniques de spectroscopie spatialement résolues, de même que des expériences de corrélation et d'interférence de photons, et cela sur plusieurs systèmes de matériaux II-VI. Ce projet ne faisait donc pas l'objet seulement de ce présent travail, mais également d'autres thèses qui se déroulaient simultanément dans notre laboratoire. La croissance des échantillons de séléniures par MBE de même que le suivi de la fabrication des miroirs étaient l'objet de la thèse de I. C. Robin. A cela s'ajoutaient les aspects théoriques de l'effet Purcell (par des calculs numériques) et, en collaboration avec moi-même et d'autres personnes de notre équipe, la mise en évidence expérimentale de ce même effet. La croissance des échantillons de tellurures a été faite par F. Tinjod, puis par L. Maingault. Finalement, les expériences d'interférence à deux photons indiscernables, impliquant leur production par absorption résonnante à deux photons, ainsi que la plupart des expériences de corrélation de photons étaient prévues dans le cadre de la thèse de C. Couteau. Cependant, les premières expériences de ce type, à savoir des expériences d'auto-corrélation de même que des corrélations croisées sur des BQ de tellurures sous excitation continue,

ont été réalisées en collaboration avec moi-même à parts égales. Puisqu'elles représentent une partie importante de mon travail, un chapitre entier leur sera dédié. La conception du dispositif expérimental pour ces expériences a été pour une grande partie le travail de C. Couteau ; ma contribution dans ce contexte consistait avant tout dans l'intégration de lentilles à immersion solide (SIL pour *solid immersion lenses*) dans ce dispositif en tant qu'éléments-clé pour augmenter l'efficacité de collection, sans lesquelles nos premières expériences n'auraient pas pu être réalisées.

En dehors de ces aspects, l'objet principal de ce travail est l'étude des propriétés optiques des BQ II-VI (tellurures et sélénures), qui sont susceptibles de limiter les performances des boîtes, ou alors de présenter des atouts, dans le contexte de l'émission à un photon. Dans la mesure du possible, nous nous efforcerons à augmenter les performances des BQ. Nous utiliserons plusieurs techniques de spectroscopie spatialement et temporellement résolues ou non-résolues, en mettant l'accent sur la photoluminescence spatialement résolue (μ -PL pour micro-PL), pour laquelle un dispositif expérimental a été conçu dans le cadre de ce travail.

Ainsi nous traiterons la plupart des aspects de caractérisation optique dans le chapitre 3, en commençant par la structure fine d'un exciton dans une BQ asymétrique, qui limite la capacité de l'émetteur à un photon de produire des paires de photons intriqués. Ensuite, nous discuterons les fluctuations spectrales par effet Stark, pouvant limiter la production de photons indiscernables par un élargissement de la transition optique. Nous aborderons brièvement aussi le clignotement et le blanchissement, limitant la fiabilité de tout émetteur à un photon. Ensuite nous mettrons l'accent sur le biexciton, puisque son énergie de liaison impose la température maximale à laquelle un émetteur à un photon peut être opérationnel. Nous verrons que parfois l'identification du biexciton ne pourra pas être faite en raison de BQ chargées. Les transitions trioniques qui en résultent seront alors identifiées par des expériences sous champ magnétique. Nous nous servirons des trions pour sonder le mélange entre trous lourds et trous légers dans nos boîtes. A la fin de ce chapitre, nous nous intéresserons à la dynamique de l'émission des boîtes pour identifier un mécanisme de transfert inter-boîte pouvant limiter la capacité des BQ d'agir en tant que «pistolets» à un photon.

Dans le chapitre 4, un grand effort sera fait pour étudier les propriétés de nos BQ à hautes températures. Nous traiterons en détail l'interaction entre excitons et phonons, qui constitue le mécanisme de déphasage des photons et d'élargissement des transitions le plus important. Pour la production de photons identiques, mais aussi pour obtenir un effet Purcell important, il est intéressant de réduire l'influence des phonons. Nous montrerons sur les BQ de tellurures comment nous y sommes parvenus. L'élargissement des raies, comparé à l'énergie de liaison du biexciton, définira aussi la température limite de fonctionnement. Ensuite, nous verrons qu'une augmentation de température peut aussi entraîner l'échappement des porteurs des BQ, ce qui est un problème surtout des tellurures qui ne présentent qu'un faible confinement pour les trous. Nous montrerons néanmoins des approches qui amélioreront considérablement ce confinement. Finalement, nous déterminerons le décalage spectral de l'émission de nos BQ en fonction de la température en discutant les mécanismes physiques qui peuvent y intervenir.

La preuve que nos BQ représentent bien des émetteurs à un photon sera finalement apportée, à l'exemple des tellurures, dans le chapitre 5 par des expériences d'auto-corrélation sur des raies excitoniques sous excitation continue. Il faut noter que ces expériences représentent les toutes premières corrélations de photons qui ont été jamais faites en continu sur

des BQ épitaxiées de semiconducteurs II-VI. Cela a demandé la réalisation d'un dispositif expérimental avec une résolution temporelle très inférieure au temps de vie de l'exciton dans ces boîtes. Nous sommes parvenus à 140 ps, ce qui est la meilleure résolution reportée jusqu'à présent pour un dispositif de corrélation. Un désaccord entre les temps de vie excitoniques déterminés soit par des expériences d'auto-corrélation, soit directement par des expériences indépendantes de μ -PL résolues en temps, suggérera l'influence de l'exciton noir, ce qui sera confirmé par des expériences de corrélation croisée entre exciton et biexciton.

A tous les aspects mentionnés ci-dessus sera attribué un propre paragraphe ou, dans le cas de la spectroscopie de corrélation, un propre chapitre. Au début de chaque paragraphe, avant de présenter nos résultats expérimentaux et leur interprétation, nous ferons quelques rappels théoriques sur les phénomènes physiques correspondants. Dans chaque paragraphe, nous tiendrons également à donner un aperçu de ce qui a été fait par d'autres équipes dans le domaine correspondant, afin d'illustrer les rappels théoriques et de mieux situer nos propres résultats par rapport à des résultats précédents. Finalement, nous nous efforcerons aussi de faire toujours le lien entre chaque aspect traité et notre projet. Si les bases théoriques de même que l'état de l'art sur les propriétés optiques des BQ semiconductrices seront ainsi donnés dans les chapitres 3 à 5, nous consacrerons toute la première partie du chapitre 1 aux rappels correspondants sur la croissance et les propriétés structurales de nos BQ. Puis, dans la deuxième partie, nous introduirons l'autre composant-clef de la structure de la figure 1 à côté des BQ, à savoir la microcavité. Parmi les nombreuses applications des émetteurs à un photon, nous présenterons finalement l'un des exemples les plus célèbres, à savoir la cryptographie quantique.

Puisque la conception de dispositifs expérimentaux de spectroscopie à haute résolution spatiale, en partie en collaboration avec C. Couteau, représentent une partie importante de ce travail, et que le dispositif de μ -PL le plus utilisé dans le cadre de ce travail était le premier dispositif à haute résolution spatiale¹ de l'équipe, nous dédierons le chapitre 2 entier aux bases théoriques de la résolution spatiale ainsi qu'aux nombreux dispositifs utilisés qui ont servi à la réaliser. Nous mettrons l'accent sur les différentes techniques avec lesquelles on peut améliorer la résolution spatiale par rapport à celle d'un microscope optique standard, puisque nous nous en sommes servi nous-mêmes pour nos expériences.

Ce travail de thèse a été réalisé au sein de l'équipe mixte CEA-CNRS-UJF «Nanophysique et Semiconducteurs» à Grenoble dirigée conjointement par Jean-Michel Gérard (CEA) et Le Si Dang (CNRS), sous la direction de Kuntheak Kheng (UJF).

¹même sur des échantillons non processés

Emetteur à un photon II-VI

Dans ce chapitre nous allons discuter les deux composants-clef du dispositif de l'émetteur à un photon, à savoir les boîtes quantiques (BQ) II-VI et la microcavité. Nous allons mettre l'accent sur les boîtes en tant que principal objet d'étude de ce travail, leur croissance et leurs propriétés structurales ; les propriétés optiques seront traitées dans les prochains chapitres. Dans le contexte des microcavités nous allons rappeler aussi les bases de l'effet Purcell. Comme ces aspects ne sont pas notre objet principal, mais plutôt celui de la thèse de I. C. Robin, il ne s'agit pas ici d'en donner une présentation complète, mais plutôt un survol rapide, afin de mieux comprendre dans quel contexte ce travail se situe. Finalement nous donnerons un exemple pour une application concrète et à court terme pour le genre de dispositif qui est le but de ce projet.

1.1 Boîtes quantiques semiconductrices II-VI

Modes de croissance de BQ dans la littérature La formation de BQ auto-assemblées peut apparaître lors de la croissance hétéroépitaxiale d'un matériau A sur un matériau B. Dans les systèmes de BQ auto-assemblées les plus connus, InAs sur GaAs [1] et Ge sur Si [2], la formation des BQ se fait selon le mode de croissance *Stranski-Krastanow* [3] (SK) : la croissance de A sur B reste d'abord bidimensionnelle pendant le dépôt d'une fine couche dite «couche de mouillage», avant de devenir tridimensionnelle à une certaine épaisseur critique h_c^{SK} , à partir de laquelle les BQ se forment. Pour que le début de croissance de A sur B soit bidimensionnel, il faut que l'énergie de surface (en Joule/m²) d'une couche tridimensionnelle γ_{3D} soit supérieure à celle du film bidimensionnel γ_{2D} . Ainsi le passage à une croissance tridimensionnelle représente un coût en énergie, et le matériau B est «mouillé» par le matériau A. En présence d'un désaccord de maille entre A et B, la couche du matériau A, adoptant le paramètre de maille imposé par B, est contrainte et emmagasine de l'énergie élastique au cours de son dépôt. Puisque l'énergie emmagasinée augmente au cours du dépôt de A, sa croissance bidimensionnelle devient énergétiquement de plus en plus défavorable. Des mécanismes de relaxation deviennent alors possibles ; dans le cas du mode SK, les contraintes sont relaxées élastiquement par la formation d'îlots cohérents, plutôt que par des dislocations.

BQ CdSe/ZnSe La mise en évidence de la formation de BQ auto-assemblées CdSe sur ZnSe est encore assez récente : ce n'est que dans les années 1996 et 1997 que plusieurs

groupes rapportent les premières fabrications réussies de BQ de séléniures (et d'ailleurs de semiconducteurs II-VI en général) par épitaxie par jets moléculaires (MBE pour *molecular beam epitaxy*) [4–6] ou par MBE organométallique [7]. Tous ces auteurs parlent d'une formation des boîtes selon le mode de croissance SK. En effet, une transition 2D-3D de morphologie de surface est observée *in situ* à l'aide du diagramme de diffraction d'électrons haute-énergie en incidence rasante (RHEED pour *reflection high energy electron diffraction*), passant d'une apparence «streaky» (2D) à «spotty» (3D) à une épaisseur critique de 3 monocouches (MC) environ [4–6]. De plus, la présence de BQ est confirmée *ex situ* par des images de microscopie à force atomique (AFM pour *atomic force microscopy*) [5–7], qui donnent par contre des informations assez divergentes sur leur diamètre, allant de 40 nm [5] à 100 nm [7] à dépôts de CdSe égaux.

Le mode de croissance SK, suggéré par ces premiers articles, semble être confirmé par des études plus récentes de BQ CdSe par RHEED. L'intensité de la tache spéculaire, provenant d'électrons réfléchis à la surface de l'échantillon, nous renseigne sur la rugosité de la surface, pendant que l'écart entre les tiges de diffraction, issues d'électrons diffractés par l'échantillon, nous informe sur le paramètre de maille. Ainsi, la chute de l'intensité de la tache spéculaire seulement à partir de la troisième MC [8] de même que la présence de deux oscillations de l'intensité de la tache spéculaire en début de croissance [9] sont de fortes indications pour la croissance d'une couche de mouillage de deux MC. Dans le dernier cas, la présence d'une couche de mouillage est aussi suggérée par le fait que le paramètre de maille est maintenu pendant les deux oscillations ; la formation de boîtes tridimensionnelles, quant à elle, est indiquée par l'augmentation du paramètre de maille [9]. Par ailleurs, des résultats de photoluminescence (PL), de diffraction X ainsi que de microscopie électronique en transmission (TEM pour *transmission electron microscopy*) obtenus par Leonardi *et al.* [10] parlent aussi en faveur d'une transition 2D-3D n'apparaissant qu'au delà du dixième cycle de MEE (*migration enhanced epitaxy*) lorsqu'on dépose le CdSe. Les auteurs soulignent par contre que leurs données ne suffisent pas pour conclure avec sûreté que la croissance du CdSe se fasse selon le mode SK.

Effectivement, un bref survol de la littérature sur les BQ CdSe donne lieu à remettre en question le mode SK. Ainsi, les images TEM publiées par Toropov *et al.* [11] montrent que des BQ de CdSe se forment déjà à partir d'une épaisseur de 0.7 MC, ce qui met en défaut l'existence d'une couche de mouillage. De plus, l'observation que près de 10% de ces BQ introduisent des dislocations, apparaissant aussi en PL en tant que «aile» du côté des basses énergies, sont un indice supplémentaire contre l'hypothèse du mode SK. L'introduction de dislocations lors de la formation des boîtes a aussi été confirmée par des études plus récentes de diffraction X [12] et de TEM [13], les identifiant comme fautes d'empilement. En outre, plusieurs auteurs déclarent ne pas observer du tout de transition 2D-3D même pour 3 MC de CdSe déposée. Selon ces auteurs, les BQ ne se forment qu'avec une encapsulation par du ZnSe déposé en MEE [14] ou qu'après un recuit sous atmosphère de Se [15]. Nous reviendrons sur ce point en parlant de nos propres BQ.

Enfin, l'hypothèse que les BQ CdSe se forment selon le mode classique SK a été réfutée par l'identification de deux différents types de boîtes. Cette bimodalité a été découverte en premier par Kirmse *et al.* [16] pour 3 MC de CdSe déposée, et a été confirmée par la suite par de nombreuses études systématiques en fonction de l'épaisseur de la couche de CdSe. Ainsi, des images TEM dans le plan [17–21] montrent clairement la coexistence de boîtes de type A, ayant typiquement un diamètre inférieur à 10 nm et une densité élevée d'environ $5 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, et d'îlots de type B, caractérisés par un diamètre plus

grand (≈ 20 nm) et une densité plus faible ($< 5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$). Ces îlots sont connectés par une couche de mouillage, qui en fait, comme le révèlent des images TEM à haute résolution en coupe [20–22], consiste en un alliage de ZnCdSe de composition inhomogène. Il faut noter que le mécanisme de formation pour cet alliage n’est pas clair : les profils de concentration de Cd selon l’axe de croissance sont parfois asymétriques [20], parlant en faveur de ségrégation, parfois symétriques [17, 22], prouvant l’importance d’interdiffusion. Concernant ce dernier mécanisme, une autre question qui se pose est, à quel moment celui-ci intervient. Dans ce contexte, il est dangereux d’avoir recours au TEM [22], étant une méthode *ex situ* qui risque de fausser la situation présente pendant la croissance. C’est pour cela que Schikora *et al.* ont fait appel au RHEED [19] pour étudier l’épaisseur critique h_c^{MD} (MD pour *misfit dislocation*) avant la relaxation plastique, indiquée par une chute de l’intensité de la tache spéculaire. Si la température du substrat est augmentée, h_c^{MD} décroît, contrairement à ce que l’on s’attend pour une interdiffusion intervenant pendant la croissance des BQ. Les auteurs déduisent alors que l’interdiffusion se passe après la formation des boîtes, très probablement pendant leur encapsulation.

Les BQ de type A sont identifiées comme étant les endroits dans la couche de mouillage de concentration de Cd élevé [20–22]. Ainsi, elles sont formées dès le début de la croissance du CdSe, ce qui est une première preuve pour le fait que leur formation n’obéit pas au mode SK. De plus, la densité n’évolue pratiquement pas avec l’épaisseur de CdSe déposée [17–19], ce qui n’est également pas attendu pour le mode SK. En outre, des spectres de PL [18] de deux échantillons faits respectivement par MBE et par MEE mettent en évidence qu’en changeant seulement la technique de croissance, la taille des BQ de type A est changée de manière significative. Ceci réfute également l’hypothèse du mode SK, pour lequel la taille des boîtes est uniquement déterminée par les contraintes.

Contrairement aux boîtes de type A, les îlots de type B semblent être plus compatibles au mode de croissance SK. Ainsi, ils sont absents pour des épaisseurs de CdSe inférieures à 2 MC [17–19], et leur densité surfacique p varie avec l’épaisseur h de CdSe déposée [18, 19] selon la loi

$$p = p_0(h - h_c^{\text{SK}})^\alpha \quad (1.1)$$

typique du mode SK. La valeur de 2.1 MC trouvée pour h_c^{SK} est en bon accord avec l’épaisseur critique de la couche de mouillage suggérée par les études RHEED mentionnées plus haut [8, 9]. La taille des boîtes de type B n’évolue cependant pas au cours du dépôt [18, 19], ce qui est également en accord avec le mode SK.

Avec ces résultats sur la bimodalité, Schikora *et al.* supposent que les BQ de type A agissent comme précurseurs pour les îlots de type B [18], ce qui a été confirmé peu après par des image TEM en coupe [22].

Litvinov *et al.* ont aussi montré l’existence de deux types de boîtes, cette fois-ci sur différents échantillons en changeant les conditions de croissance [23]. L’encapsulation immédiate de la couche de CdSe par du ZnSe mène à des BQ très aplaties comprises dans une couche de mouillage, une situation qui ressemble aux boîtes de type A mentionnées auparavant. Par contre, par un recuit à plus haute température avant l’encapsulation, des îlots bien tridimensionnels situés *sur* la couche de mouillage sont formés, et ce avec une concentration de Cd au milieu atteignant les 100%. De plus, des hauteurs de boîtes identiques en AFM et en TEM illustrent l’absence d’interdiffusion pendant le recouvrement de leurs BQ.

BQ CdTe/ZnTe C'est dans le contexte de l'insertion de demi-monocouches de CdTe dans des puits quantiques de ZnTe, produisant des îlots monomoléculaires bidimensionnels [24], que l'on parle pour la première fois de BQ de CdTe dans la littérature. Mais ce n'est qu'en 1998 que Terai *et al.* produisent les premières BQ auto-assemblées de CdTe/ZnTe [25]. Pour une épaisseur de 3.5 MC de CdTe déposée par épitaxie par jets moléculaires alternés (ALE pour *atomic layer epitaxy*), des images AFM montrent des boîtes d'un diamètre de 20 nm et d'une densité surfacique de $8 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. L'absence de BQ pour des dépôts de CdTe ne dépassant pas 2 MC parle en faveur du mode de croissance SK. De leur étude de PL, Jang *et al.* déduisent aussi que les BQ CdTe/ZnTe ne sont formées qu'après une épaisseur de 1.5 MC, ce qui parle aussi en faveur d'une croissance proche de SK [26]. Par contre, Karczewski *et al.* parlent de la présence de BQ déjà à 1.5 MC de CdTe/ZnTe [27], suggérée par des spectres de PL montrant deux bandes d'émission qui sont, par leur comportement différent en température, respectivement attribuées au puits et aux boîtes quantiques de CdTe.

Des articles plus récents trouvent cependant que la morphologie de surface de CdTe/ZnTe reste bidimensionnelle avant 3.5 MC, aussi bien pour des dépôts de CdTe faits par MBE [28] que par ALE [29]. Les auteurs du premier article, trouvant aussi un spectre à deux bandes en PL pour 3.5 MC mais l'absence totale d'états localisés en micro-PL (μ -PL), suggèrent une interprétation en terme de puits bidimensionnel rugueux plutôt que de boîtes. La formation des boîtes, quant à elle, n'y a lieu qu'après un dépôt de 4.5 MC et un recuit de 5 minutes [28] ou pour un dépôt de 6.5 MC de CdTe encapsulé par tellure amorphe [29]. Cette dernière méthode de croissance a été développée dans notre laboratoire et sera détaillée ci-dessous dans le contexte des boîtes étudiés dans le cadre de ce travail.

La manière avec laquelle la formation des BQ de CdTe a été induite dans les références [28, 29] suggère un abaissement d'une barrière énergétique avant que les BQ puissent apparaître. Effectivement, les auteurs des deux articles parlent d'un état métastable de la surface bidimensionnelle entre 4 et 6 MC environ. Nous allons revenir sur ce point dans le contexte de nos boîtes.

Conclusion Il apparaît des deux paragraphes précédents que les informations sur les caractéristiques des BQ CdTe/ZnTe ou CdSe/ZnSe telles que leurs dimensions, leur densité ou l'épaisseur critique de leur formation sont assez différentes dans la littérature. Cette divergence peut s'expliquer partiellement par des conditions de croissance différentes, le fait qu'on ne parle pas du même type de boîtes dans le cas de distributions bimodales, ou encore par des méthodes expérimentales différentes. Concernant ce dernier point, il est bien connu que les BQ II-VI subissent un mûrissement d'*Ostwald* sous l'atmosphère [5, 30], réduisant leur densité au cours du temps et pouvant donc affecter des résultats apportés par AFM à l'air. De plus, la nature chimique de «boîtes» vue par AFM à l'air n'est pas claire, puisque des structures similaires ont été observées aussi sur du ZnSe pur [30]. Même si l'on évite tout contact avec l'atmosphère, des temps variables avant le recouvrement des boîtes [31] ou le recouvrement lui-même, peuvent encore changer les propriétés de BQ encapsulées par rapport à celles observées en AFM.

En plus des différences en terme de caractéristiques de boîtes II-VI, il apparaît que le mode de croissance lui-même des BQ n'est pas si simple que le mode SK «classique», mis en évidence dans d'autres systèmes de BQ auto-assemblées. La majorité des articles parle du mode SK ou au moins d'une transition 2D-3D de la morphologie de surface, mais la formation de BQ dès le début du dépôt [11], une transition 2D-3D souvent pas claire au

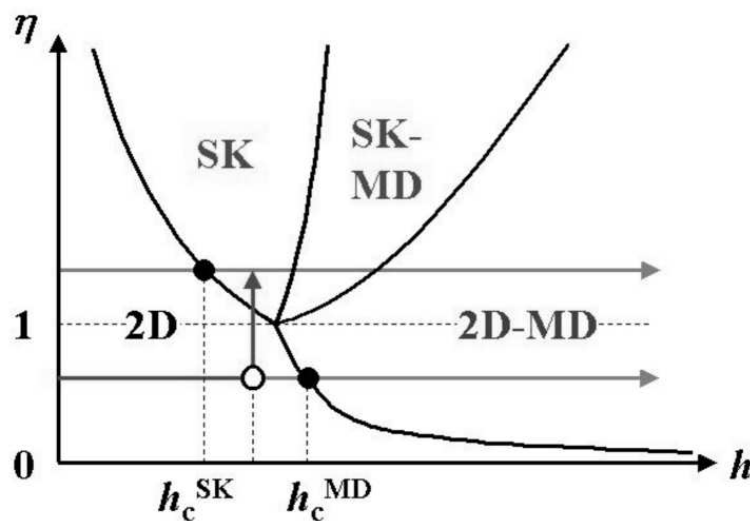


FIG. 1.1 – Diagramme de phase montrant le mode de croissance d'une couche en désaccord de maille avec le substrat en fonction de son épaisseur. D'après la référence [34].

RHEED [27], ou encore son absence totale avant l'introduction de défauts par relaxation plastique [32] sont des indices qui réfutent l'hypothèse du mode SK «classique». L'absence du mode SK peut paraître étonnante, puisque le désaccord de maille $\Delta a/a$, considéré habituellement comme moteur pour la formation des boîtes, des systèmes CdSe/ZnSe ou CdTe/ZnTe est presque égal à celui d'InAs/GaAs (7%), pour lequel par contre le mode SK est clairement établi depuis 1983 [1]. Afin d'expliquer pourquoi le mode SK n'apparaît que dans certains cas, nous allons, par la suite, considérer un modèle simple d'équilibre qui a été développé [33–35] au sein de notre laboratoire.

Modes de croissance de nos BQ : CdTe/ZnMgTe et CdSe/ZnSe Il ressort de la comparaison entre les BQ II-VI et les BQ InAs/GaAs, faite ci-dessus, que le désaccord de maille ne semble pas être la seule grandeur décisive qui influe sur le mode de croissance. C'est pourquoi le modèle de notre équipe prend aussi en compte deux autres paramètres, à savoir l'énergie E_D pour la formation de dislocations ainsi que le changement de l'énergie de surface $\Delta\gamma$.

Modèle Dans le cadre de la théorie d'élasticité linéaire, l'énergie par unité de surface d'une couche en désaccord de maille avec le substrat est la somme de deux termes : l'énergie élastique $E_{\text{contrainte}}$ emmagasinée à cause de la contrainte et l'énergie de surface E_{surface} . Lors du dépôt de la couche contrainte, son épaisseur h augmente, et avec elle l'énergie emmagasinée ($E_{\text{contrainte}} \propto h$). Après une certaine épaisseur critique h_c , le désaccord est accommodé afin de réduire $E_{\text{contrainte}}$, ce qui peut se faire par deux manières différentes : par relaxation *élastique* et par relaxation *plastique*. Dans le premier cas, la croissance devient tridimensionnelle, et des boîtes SK partiellement relaxées sont formées après l'épaisseur h_c^{SK} . Cette transition a par contre aussi un prix : comme la morphologie de surface subit un changement 2D-3D, l'énergie de surface est augmentée de la quantité $\Delta\gamma = \gamma_{3D} - \gamma_{2D}$, où γ_{3D} et γ_{2D} sont respectivement les énergies de surface 3D et 2D. Dans le cas de relaxation *plastique*, la croissance reste bidimensionnelle, pendant que les contraintes sont réduites

par l'introduction de dislocations après l'épaisseur h_c^{MD} , ce qui entraîne aussi un coût énergétique E_D . Le coût le plus petit parmi $\Delta\gamma$ et E_D détermine le mode suivant lequel la croissance de la couche se fera finalement. Il est commode de définir la grandeur

$$\eta = \frac{h_c^{\text{MD}}}{h_c^{\text{SK}}} \propto \frac{E_D |\Delta a/a|}{\Delta\gamma} \quad (1.2)$$

qui est représentée dans la figure 1.1 en fonction de l'épaisseur h déposée. Si $\eta < 1$, la relaxation se fait de manière plastique par l'introduction de dislocations, ce qui aboutit à un passage du mode de croissance «2D» vers «2D-MD» suivant la notation de la figure 1.1. Seul un $\eta > 1$ permet la formation de boîtes «SK» par relaxation élastique. Notons que même dans ce cas, on finit pour des épaisseurs élevées par introduire des dislocations, ce qui donne lieu au régime «SK-MD» selon la figure 1.1.

De la relation (1.2) il apparaît clairement que le mode de croissance qui sera adopté dépend des trois paramètres-clefs introduits par ce modèle. En particulier, on comprend que même si deux systèmes (par exemple CdSe/ZnSe et InAs/GaAs) ont le même désaccord de maille $\Delta a/a$, il est possible que des BQ ne se forment que dans un cas. Effectivement, pour nos systèmes CdTe/ZnTe et CdSe/ZnSe, l'énergie E_D est si petite que les BQ ne se forment pas spontanément [32]. Par contre, à $\Delta a/a$ et E_D donnés, qui sont caractéristiques du système considéré, on parvient, selon les conditions de croissances, à jouer sur le coût d'énergie de surface $\Delta\gamma$. Ainsi des BQ II-VI peuvent aussi être formées pourvu que $\Delta\gamma$ soit suffisamment réduit pour obtenir un $\eta > 1$. Par le passé, ceci a été réalisé de différentes manières :

- ① Si l'on fait un recuit sous flux de Se de la couche de CdSe déposée [15,35], une transition 2D-3D est visible au RHEED.
- ② Si l'on encapsule la couche de CdTe par une couche de ZnTe [36], le diagramme RHEED, resté «2D» jusqu'à la fin du dépôt de CdTe, devient «3D» pendant la croissance des premières MC de ZnTe. Un effet similaire a été observé aussi pour le système ZnSe/CdSe [14].
- ③ Si l'on recouvre le plan de CdTe (ou de CdSe) par du Te [36–38] (ou du Se [39]) amorphe, le RHEED apparaît 3D après sa désorption.
- ④ Dans tous les cas ① – ③, en faisant la croissance du plan de BQ par ALE [35], on minimise l'énergie de surface et favorise la transition SK.

Ainsi, toutes les BQ II-VI qui seront étudiées dans le cadre de ce travail, indépendamment du matériau, ont été déposées par ALE selon la procédure ④. De plus, pour le système CdSe/ZnSe, l'une des deux méthodes ① ou ③ a été employée afin d'induire la transition avant l'encapsulation par la deuxième barrière. Quant aux boîtes CdTe/Zn_{1-x}Mg_xTe, nous avons eu recours à la méthode ③. En prenant l'exemple de ces dernières boîtes nous détaillons par la suite la formation de BQ par la méthode ③ [38] qui a été développée dans notre laboratoire.

Application au système CdTe/ZnMgTe D'abord la couche de CdTe est déposée avec une épaisseur juste en dessous de h_c^{MD} . Cette couche, restée 2D jusqu'à la fin de son dépôt (figure 1.2a), est refroidie dans le bâti d'épitaxie à température ambiante et est recouverte d'une couche de Te amorphe par l'ouverture de la cellule de Te, ce qui fait bien sûr disparaître le diagramme RHEED. Ensuite, la température du substrat est montée à une

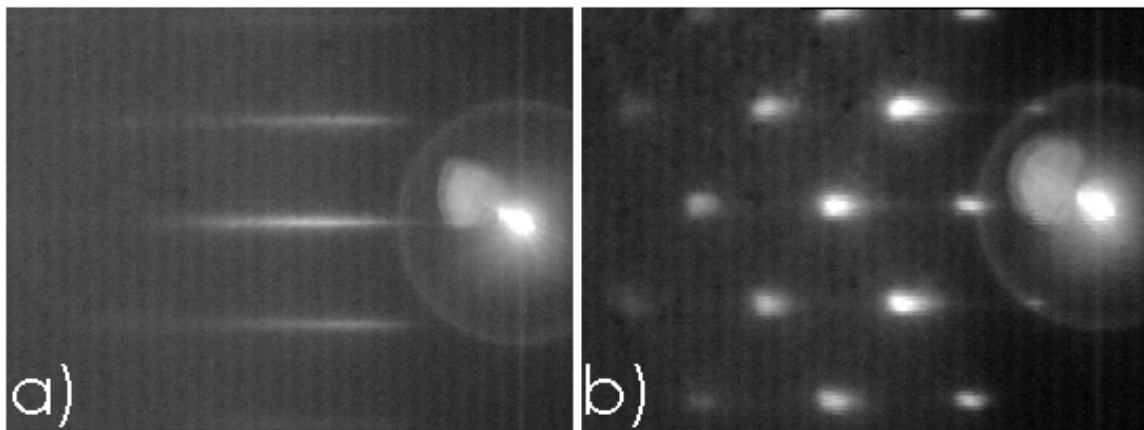


FIG. 1.2 – Diagrammes RHEED du CdTe (4.2 MC) (a) 2D à 300 °C avant et (b) 3D à 220 °C après le traitement par Te amorphe (procédure ③). D’après la référence [33].

température qui se trouve entre les températures de sublimation du Te amorphe et du CdTe, ce qui mène à la désorption du Te amorphe après quelques minutes. Ainsi, le diagramme RHEED réapparaît, et cette fois-ci avec une apparence clairement 3D (figure 1.2b). Notons que cette procédure a fait aussi transiter des boîtes CdTe/ZnTe sans Mg [37], dont la transition peut être aussi faite par une simple encapsulation par ZnTe selon le procédé ②. Pour les boîtes CdTe/Zn_{1-x}Mg_xTe par contre, il s’est avéré qu’à partir de $x > 0.2$, il devient même impératif d’induire la transition par Te amorphe, et que la méthode ② ne suffit plus [38]. Ceci est lié au fait que MgTe et CdTe ont pratiquement le même paramètre de maille, si bien que l’incorporation de Mg dans les barrières mène à une diminution de la contrainte $\Delta a/a$. Ainsi, pour le système CdTe/Zn_{0.7}Mg_{0.3}Te, nous avons pu démontrer que *la même épaisseur* déposée de CdTe peut former soit un puits, soit des boîtes, selon la méthode de croissance (② ou ③) utilisée [38]. Il faut noter enfin que pour la transition par Te amorphe aussi, il est important de déposer suffisamment de CdTe afin de se rapprocher de l’épaisseur critique h_c^{SK} (qui augmente d’ailleurs avec le pourcentage x de Mg car $\Delta a/a$ diminue). Par exemple, le dépôt de seulement 2.4 MC de CdTe sur du Zn_{0.8}Mg_{0.2}Te au lieu de $h_c^{SK} = 6$ MC n’induit pas de transition 2D-3D, même après le traitement ③ par Te amorphe [38].

1.2 Microcavités et effet Purcell

Pour notre dispositif de l’émetteur à un photon, les BQ présentées dans le paragraphe précédent sont alors mises dans une microcavité, où elles peuvent profiter de l’effet Purcell.

Purcell était le premier à reconnaître en 1946 [40] que l’émission spontanée n’est pas la propriété seule de l’émetteur, mais aussi de son environnement. Dans le contexte des microcavités, on entend par l’effet Purcell l’augmentation de l’émission spontanée d’un émetteur accordé spatialement aussi bien que spectralement avec un mode de la cavité. Dans notre cas, ce sont nos BQ qui jouent le rôle d’émetteurs à un photon. Leur accord avec le mode nous donne plusieurs avantages : d’abord, la cavité agit comme filtre spectral, puisqu’une boîte accordée émet plus fortement qu’une boîte en dehors du mode, dont l’émission spontanée est au contraire inhibée. Puis, l’effet Purcell prépare les photons uniques dans un même état quantique. En particulier, l’utilisation de micropiliers elliptiques permet de

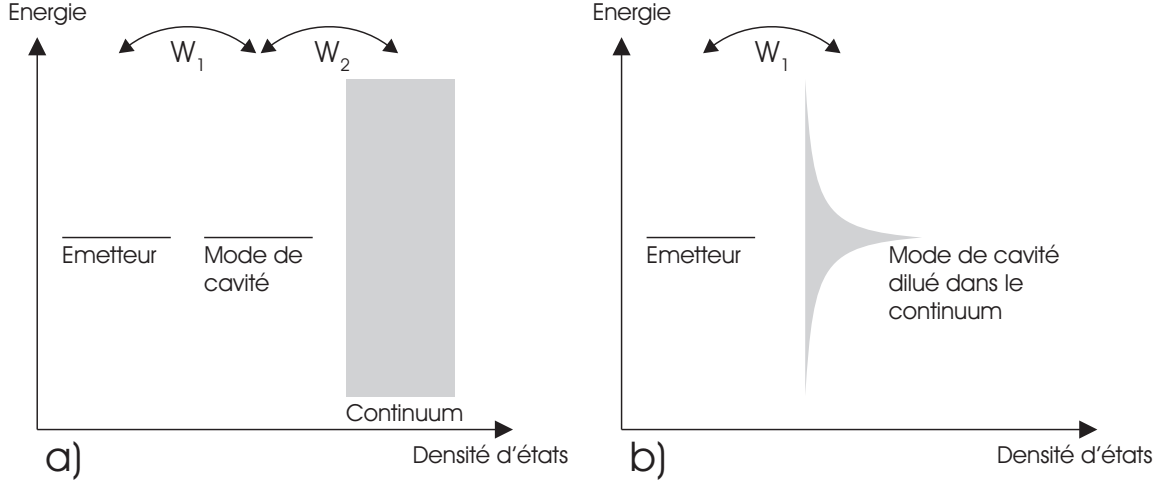


FIG. 1.3 – *Densité d'états des trois systèmes couplés (a) dans le cas général et (b) dans le régime du couplage faible avec les constantes de couplage $W_1 < W_2$.*

contrôler la polarisation des photons émis [41]. De plus, le temps de vie d'une BQ excitée (c.-à-d. avec un exciton) dans un mode est réduit par rapport à une BQ hors cavité [42], ce qui a trois conséquences favorables : d'une part, le taux d'émission (donc l'intensité) au début du régime de saturation (où la BQ est toujours peuplée par un exciton) est accru [43], car ce taux est alors inversement proportionnel au temps de vie. D'autre part, tant que le temps de vie est petit par rapport au temps de déphasage [44], l'impact de ce dernier processus est limité, ce qui est nécessaire si l'émetteur à un photon doit fournir des photons identiques. Troisièmement, un temps de vie plus court signifie aussi que les informations envoyées par l'émetteur à un photon pourront être transmises avec un débit plus grand. Finalement, l'émission d'une BQ accordée avec une cavité se fait de manière plus directive, de façon à augmenter considérablement l'efficacité de collection des photons émis [45, 46] ; en effet, dans la limite d'une microcavité avec des miroirs infiniment bien réfléchissants, l'émission se fait selon une seule direction (si les fuites que la cavité peut avoir sont négligées, voir ci-dessous).

Afin de comprendre quand l'effet Purcell intervient, nous considérons la figure 1.3a. Elle représente schématiquement les trois systèmes auxquels nous avons à faire : l'émetteur, le mode de cavité et le continuum de modes à l'extérieur de la cavité. Ces systèmes sont couplés entre eux avec les constantes de couplage W_1 et W_2 . Si $W_1 > W_2$, la cavité est suffisamment bonne pour que le photon y reste suffisamment longtemps de façon à être réabsorbé par l'émetteur avant de pouvoir s'échapper. L'émetteur se désexcite alors une deuxième fois et ainsi de suite, ce qui conduit finalement aux oscillations Rabi entre l'émetteur et la cavité. Dans une telle situation, il est commode de décrire le système par des états couplés émetteur – cavité, et de traiter l'échappement des photons comme perturbation. Ce régime est appelé *couplage fort*. L'effet Purcell par contre apparaît dans le régime du *couplage faible*, où $W_1 < W_2$. Ici, un photon émis dans le mode de cavité se couple au continuum de modes à l'extérieur avant de pouvoir être réabsorbé ; l'émission devient alors un processus irréversible. Une telle situation peut être décrite par les états propres du système cavité – continuum. Ensuite on étudie l'interaction de l'émetteur avec le mode de cavité « dilué » dans le continuum. Cette dilution consiste en un élargissement du mode de cavité (figure 1.3b), qui devient alors une Lorentzienne de largeur $\Delta E \propto 1/Q$,

avec Q , *facteur de qualité* de la cavité.

Le taux d'émission spontanée, c.-à-d. du passage de l'état $|e, 0\rangle$ d'un émetteur excité dans une cavité sans photon vers l'état $|g, 1\rangle$ d'un émetteur dans son état fondamental dans une cavité contenant un photon peut être calculé avec la règle d'or de Fermi

$$\Gamma = \frac{2\pi}{\hbar^2} |\langle e, 0 | -\vec{d}\vec{E} | g, 1 \rangle|^2 \rho(\omega) \quad , \quad (1.3)$$

où $\rho(\omega)$ représente la densité d'état du champ électromagnétique et $H = -\vec{d}\vec{E}$ l'hamiltonien d'interaction comportant les opérateurs \vec{d} du dipôle et \vec{E} du champ électrique. Dans une cavité, nous pouvons identifier $\rho(\omega)$ à la Lorentzienne représentée dans la figure 1.3b. Puisque $\int \rho(\omega) dE = 1$, le maximum de la densité d'état est d'autant plus grand que sa largeur ΔE est petite. Avec la règle d'or (1.3), il en résulte $\Gamma \propto Q$. Ensuite, nous pouvons définir le volume effectif V_{eff} du mode de cavité

$$V_{\text{eff}} = \frac{\int \int \int n^2(\vec{r}) |\vec{E}(\vec{r})|^2 d^3r}{n^2 |\vec{E}_{\text{max}}|^2} \quad (1.4)$$

avec n l'indice optique. Comme l'intégral dans (1.4) est constant, le maximum du champ électrique \vec{E}_{max} est d'autant plus grand que V_{eff} est petit. Avec la règle d'or (1.3), nous obtenons $\Gamma \propto 1/V_{\text{eff}}$ et au total :

$$\Gamma \propto \frac{Q}{V_{\text{eff}}} \quad (1.5)$$

Déjà cette discussion intuitive nous a permis de trouver les grandeurs qui influent sur l'effet Purcell. Pour avoir un effet Purcell fort, le mode de cavité doit avoir un grand facteur de qualité Q et un petit volume effectif V_{eff} . Un calcul plus rigoureux à partir de la règle d'or (1.3) nous donne la formule exacte du facteur de ce renforcement de l'émission spontanée, appelé *facteur de Purcell* F et défini comme

$$F := \frac{\Gamma}{\Gamma_0} = \frac{3}{4\pi^2} \frac{Q\lambda^3}{V_{\text{eff}}} \quad , \quad (1.6)$$

où Γ_0 est le taux d'émission spontanée du même émetteur dans le vide, donc sans cavité.

Nous voulons illustrer les modes de cavité et leur influence sur les propriétés d'émission d'un émetteur à l'aide d'un exemple simple mais bien connu, à savoir une cavité Fabry-Pérot (figure 1.4a). Elle comporte deux miroirs parallèles avec un coefficient de réflexion $r = \varrho e^{i\Delta\phi}$, séparés par une distance d et arrangés autour d'un milieu à indice optique n . Au milieu de la cavité se trouve une source ponctuelle qui émet des photons avec un vecteur d'onde $k = 2\pi n/\lambda$. Une onde émise dans les directions θ ou $\pi - \theta$ va soit quitter la cavité tout de suite, soit être réfléchi un certain nombre de fois. Ceci donne lieu à une infinité d'ondes à l'extérieur de la cavité, qui interfèrent entre elles avec une différence de chemin $2\Delta l = 2d \cos \theta$. L'amplitude totale du champ électrique E dans la direction θ est donnée par :

$$E \propto \sum_{n=0}^{\infty} (r^2 e^{ik2\Delta l})^n + r e^{ik\Delta l} \sum_{n=0}^{\infty} (r^2 e^{ik2\Delta l})^n = \frac{1 + \varrho e^{i(\Delta\phi + k\Delta l)}}{1 - \varrho^2 e^{2i(\Delta\phi + k\Delta l)}} \quad (1.7)$$

L'intensité lumineuse I émise dans la direction θ est proportionnel à EE^* :

$$I \propto \frac{1 + \varrho^2 + 2\varrho \cos(k\Delta l + \Delta\phi)}{1 + \varrho^4 - 2\varrho^2 \cos[2(k\Delta l + \Delta\phi)]} \quad (1.8)$$

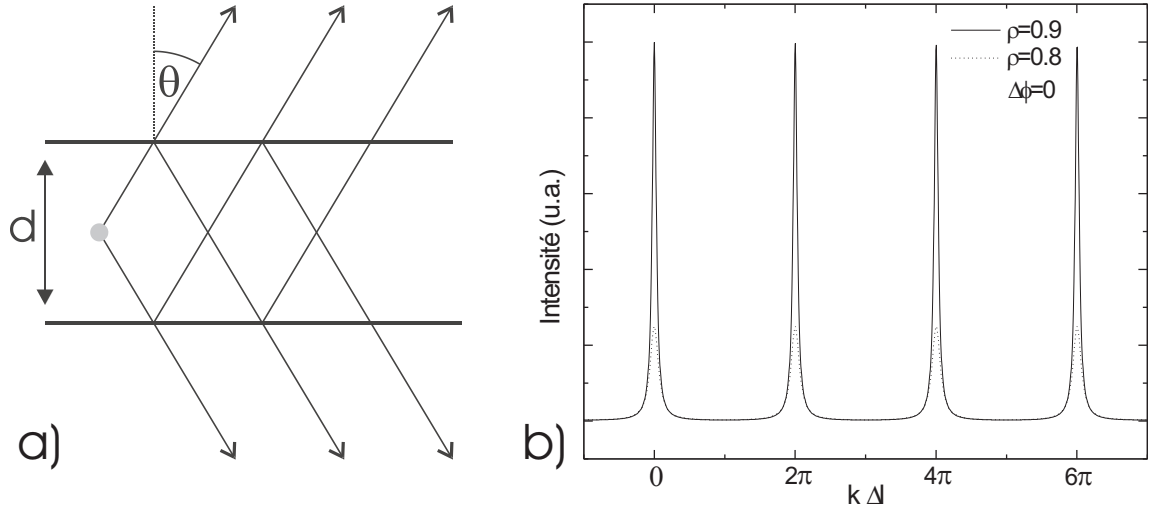


FIG. 1.4 – Emetteur à l'intérieur d'une cavité Fabry-Pérot : (a) schéma et (b) diagramme d'émission.

Cette fonction est représentée dans la figure 1.4b. Nous voyons que pour une direction donnée, le taux d'émission de la source, qui aurait été isotrope dans le vide, est énormément modifié par la présence de la cavité. Les maxima du numérateur de l'expression (1.8) définissent la position des modes de la cavité, dans lesquelles l'émission est renforcée. Une augmentation du coefficient de réflexion des miroirs se traduit par un amincissement des modes et une augmentation des maxima, donc du taux d'émission.

Dans le contexte des semiconducteurs, les miroirs sont souvent des miroirs de Bragg, constitués d'une succession de couches minces d'épaisseurs l_1 et l_2 et d'indices optiques n_1 et n_2 . Les matériaux utilisés peuvent soit être des semiconducteurs déposés *in situ* par MBE, soit des diélectriques déposés *ex situ*. La réflectivité est obtenue par l'interférence constructive des ondes réfléchies au niveau de ces couches. Elle n'est donc élevée que dans une gamme spectrale limitée. La longueur d'onde pour laquelle, en incidence normale ($\theta = 0$), la réflectivité est maximale, est donnée par la condition de Bragg :

$$n_1 l_1 = n_2 l_2 = \frac{\lambda}{4} \quad (1.9)$$

La longueur de la cavité d doit être choisie en conséquence. Souvent, on prend $n_1 d = \lambda$ ou $n_1 d = \lambda/2$. La gamme dans laquelle un miroir de Bragg réfléchit est limitée non seulement en longueur d'onde, mais aussi en angle d'incidence θ . Au delà d'un certain angle critique, la réflectivité du miroir chute, et les modes commencent à se propager à l'intérieur du miroir, ce qui leur donne le nom de modes propagatifs ou modes de fuite. Finalement, pour des angles θ plus grands que l'angle de réflexion totale interne, les modes deviennent des modes guidés de la structure.

Pour une cavité Fabry-Pérot planaire, c.-à-d. d'extension latérale infinie (quelle que soit la nature des miroirs), les modes ne sont confinés que dans une seule direction. Dans une telle cavité, il y a donc toujours présence d'un continuum de modes (ce qui ne correspond pas à la situation schématisée dans la figure 1.3) qui limite le facteur de Purcell de manière intrinsèque. Pour avoir un renforcement de l'émission spontanée plus grand, il faut donc réduire la dimensionnalité de la cavité planaire afin d'obtenir des modes discrets et confinés dans les trois directions de l'espace. Ceci est réalisé par la gravure d'une cavité planaire

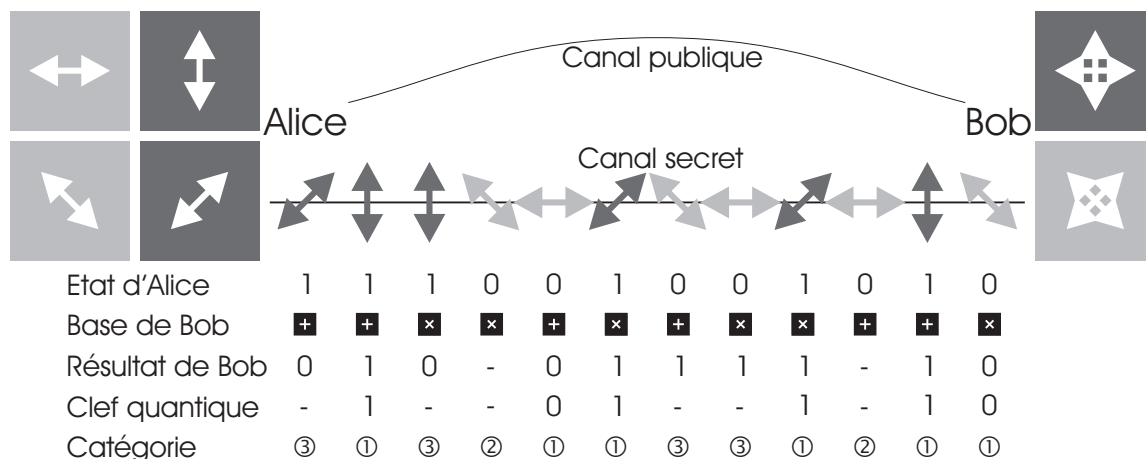


FIG. 1.5 – Schéma du protocole BB84 pour la cryptographie quantique.

de façon à ne laisser que des micropiliers de taille latérale de l'ordre de la longueur d'onde (figure 1). Pour que l'effet du confinement latéral soit notable, la taille doit être inférieure à l'extension latérale des modes de la cavité planaire. Plus la taille est réduite, plus V_{eff} devient petit et plus le facteur de Purcell (1.6) devient grand.

Notons à la fin que pour un micropilier réel, la densité de modes ne correspond pas tout à fait à la situation idéale représentée dans la figure 1.3. À côté du mode confiné de cavité, il existe toujours un continuum d'autres modes provenant des fuites. On peut faire l'approximation que ces modes ne sont pas affectés par la cavité de manière que le taux d'émission de photons émis dans ces modes est donné par le taux d'émission dans le vide Γ_0 . Le taux d'émission spontanée totale d'un micropilier réel vaut alors :

$$\Gamma = (F + 1)\Gamma_0 \quad (1.10)$$

Nous en déduisons la fraction de photons «utiles» qui couplent au mode confiné

$$\beta = \frac{F}{F + 1} \xrightarrow{F \rightarrow \infty} 1 \quad , \quad (1.11)$$

illustrant l'importance d'avoir des grands facteurs de Purcell.

1.3 Application à la cryptographie quantique

Les émetteurs à un photon ont des applications dans le domaine de l'information quantique, qui est un domaine très large comportant par exemple les ordinateurs quantiques ou la cryptographie quantique. Comme ce travail met plus l'accent sur des aspects fondamentaux des BQ servant d'émetteurs à un photon, nous nous limitons dans ce paragraphe à une brève présentation de la cryptographie quantique.

Il existe plusieurs façons pour transmettre la clef secrète, que seul l'émetteur, appelé d'habitude Alice, et le récepteur, nommé Bob, doivent connaître, pour chiffrer et déchiffrer l'information à transmettre, respectivement. Pour tous les protocoles de la cryptographie quantique, la sécurité repose sur le fait fondamental que la mesure d'un état quantique inconnu *transforme* celui-ci dans le cas général. Le premier protocole a été proposé en 1984 par Bennett et Brassard, ce qui lui a donné le nom de BB84 [47,48]. Alice envoie des photons

polarisés linéairement à Bob (figure 1.5). Pour chaque photon, Alice choisit l'une des deux bases, horizontale – verticale ou $-45^\circ - 45^\circ$. Nous identifions les photons horizontaux et à -45° avec un état 0, les photons verticaux et à 45° avec un état 1. Pour la détection de ces photons, Bob choisit également (mais indépendamment d'Alice) entre les deux bases horizontale – verticale ou $-45^\circ - 45^\circ$, en notant pour chaque photon la base utilisée ainsi que le résultat (0 ou 1) obtenu. Après la transmission d'un nombre suffisamment grand de photons, Alice et Bob comparent leurs séquences de bases par un canal public pour identifier les photons pour lesquels ils ont fait le choix de la même base. Dans ces cas ① (figure 1.5), le résultat mesuré par Bob correspond à coup sûr à l'état envoyé par Alice. Tous les autres cas, dans lesquels Bob n'a soit ② mesuré aucun photon, soit ③ pas pris la même base qu'Alice, dans lequel cas son résultat est alors arbitraire, ne sont pas considérés par la suite. Dans ce contexte il est important de noter que la communication publique fait connaître uniquement le choix de la base, mais pas l'état des photons, qui reste alors secret. Ainsi Alice et Bob parviennent à construire deux listes de 0 et de 1 identiques, qui contiennent chacune la clef secrète.

Pour illustrer comment ce protocole garantit la sécurité qu'aucune autre personne puisse accéder à la clef secrète, nous considérons l'attaque d'un espion, appelé traditionnellement Eve. Eve peut soit laisser passer un photon vers Bob, où elle n'obtient aucune information sur son état, soit mesurer le photon et envoyer à Bob un photon remplaçant avec un état selon le résultat qu'elle a obtenu de sa mesure. En raison de la présence de deux bases non orthogonales l'une par rapport à l'autre, il lui est cependant impossible de mesurer le bon résultat pour chaque photon : dans 50% des cas où Alice et Bob ont choisi la même base, Eve fait sa mesure dans la fausse base et obtient en conséquence un résultat arbitraire, qui est dans la moitié des cas 0 et dans l'autre moitié 1. Il en résulte qu'au total, Eve envoie avec une probabilité de 25% un photon à Bob dont l'état est en contradiction avec l'état initial préparé par Alice. Lorsqu'Alice et Bob vont comparer une sélection arbitraire d'événements ①, ils s'apercevront de cette erreur et remarqueront ainsi la présence de l'espion. Dans le cas contraire de listes de 0 et de 1 identiques, ils pourront déduire que leur canal de transmission est sûr.

Dans l'exemple, nous avons considéré des photons polarisés comme vecteurs d'information, mais il est évident que d'autres états quantiques, tels que le spin, et/ou d'autres vecteurs, tels que les atomes, peuvent aussi être utilisés. Les photons polarisés, quant à eux, se prêtent particulièrement à l'utilisation, puisqu'ils sont relativement faciles à produire expérimentalement et, à l'aide d'un simple polariseur, à préparer dans un état quantique bien défini. De plus, ils peuvent être aisément transportés sur de longues distances à l'aide de fibres optiques, et ce avec de faibles pertes, qui ne sont que de 0.35 dB/km à $1.3 \mu\text{m}$, le minimum de dispersion chromatique d'une fibre optique en silice. La difficulté expérimentale provient plutôt de la nécessité d'avoir des photons *uniques*, c.-à-d. envoyés l'un après l'autre. Dans toutes les grandes expériences à l'extérieur des laboratoires réalisées pour démontrer la faisabilité du protocole BB84 [49], on a eu recours à des lasers atténués afin de n'avoir approximativement qu'un photon par impulsion laser. Cependant, il faut souligner que ces sources ne représentent pas de vrais émetteurs à un photon : en raison de la statistique Poissonienne de leur émission, il existe aussi une probabilité non nulle pour avoir deux ou même plus de photons par impulsion. Les BQ, quant à elles, sont intrinsèquement des émetteurs à un photon. Le paragraphe 5.2 en donnera d'autres exemples.

Notons à la fin de ce paragraphe qu'il existe aussi une autre approche que les particules uniques pour la transmission d'une clef quantique, à savoir les paires de particules intriquées.

Pour rester chez les photons, considérons par exemple un système quantique à deux photons qui peut être soit dans l'état $|h_1, h_2\rangle$ avec les deux photons polarisés horizontalement, soit dans l'état $|v_1, v_2\rangle$ avec les deux photons polarisés verticalement. Selon le principe de superposition, la solution du système à deux photons est par exemple donné par :

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (|h_1, h_2\rangle + |v_1, v_2\rangle) \quad (1.12)$$

L'un des photons intriqués est alors envoyé vers Alice, pendant que Bob reçoit l'autre. Comme dans le protocole BB84, Alice et Bob choisissent pour chaque photon une base parmi plusieurs disponibles, et composent la clef à partir des paires de photons où ils ont choisi la même base. Si Alice mesure un photon de polarisation horizontale (verticale), il en sera, selon l'état (1.12), nécessairement de même pour Bob. Une attaque d'espionnage par Eve détruira cette corrélation.

Spectroscopie optique à haute résolution spatiale

La photoluminescence (PL) est certainement de nos jours l'une des méthodes les plus fréquemment utilisées pour l'étude des semiconducteurs. Son spectre, résultant de la recombinaison de paires électrons – trous libres, liés ou piégés, nous renseigne sur la présence ou la composition de matériaux, leur qualité, la nature d'éventuels défauts ou d'impuretés ainsi que sur de nombreux processus physiques. Pour un aperçu rapide, on a souvent recours à la PL dite spatialement intégrée, où l'échantillon complet (ou une grande partie) est excité par un faisceau laser et où la détection se fait de manière globale. La μ -PL est, quant à elle, une méthode résolue dans l'espace et nous fournit donc l'information supplémentaire de la provenance exacte d'un spectre mesuré. La «certitude» de cette provenance est donnée par la résolution spatiale du dispositif expérimental utilisé. Dans ce chapitre, nous allons d'abord illustrer le principe de la spectroscopie spatialement résolue, avant de présenter les dispositifs expérimentaux montés et/ou utilisés dans le cadre de ce travail. Ensuite nous allons mettre l'accent sur la résolution spatiale, en faisant des rappels sur celle d'un microscope optique standard, et en discutant quelques éléments qui risquent de la dégrader ainsi que les possibilités de l'améliorer.

2.1 Approches

La spectroscopie optique de semiconducteurs doit comporter en tout cas un bras d'excitation et un autre de détection. Ainsi il y a trois possibilités pour réaliser la résolution spatiale :

- En *excitation* locale (figure 2.1a), le faisceau incident est focalisé sur l'échantillon tandis que la détection se fait par image optique spatialement intégrée. Si la réalisation expérimentale de ce mode de fonctionnement est relativement facile, il présente néanmoins l'inconvénient que la résolution n'est plus déterminée par les conditions d'excitation mais par la longueur de diffusion des porteurs.
- En *détection* locale (figure 2.1b) une large partie de l'échantillon est excitée par un faisceau non focalisé alors que la détection se fait de façon spatialement résolue, par exemple à l'aide d'une très petite ouverture, appelée par la suite «pinhole», monté dans le plan image d'un objectif de microscope. De cette façon, l'origine de la luminescence

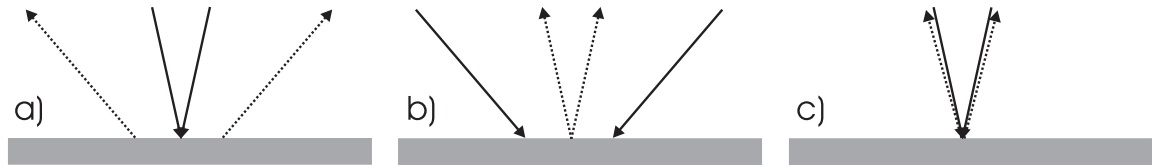


FIG. 2.1 – Les différentes approches pour la résolution spatiale : (a) excitation locale, (b) détection locale, (c) excitation et détection locales.

est fixée et la résolution est meilleure. L'origine des porteurs, quant à elle, n'est pas fixée.

- On peut enfin aussi distinguer le mode d'excitation *et* de détection locales (figure 2.1c), appelé dans le cas de la μ -PL impliquant un pinhole «microscopie confocale». Le grand avantage de ce mode est que l'on peut choisir les endroits excités et détectés de manière indépendante ce qui permet par exemple l'étude de phénomènes de transport. Ce mode permet également, comme nous allons voir dans le paragraphe 2.5, d'accéder à la résolution confocale qui est jusqu'à $\sqrt{2}$ -fois meilleure que celle d'un microscope optique standard, bien que restant une méthode à champ lointain limitée par la diffraction.

A côté de la μ -PL, la microscopie optique à champ proche (NSOM pour *near-field scanning optical microscopy*), qui, elle, n'est plus limitée par la diffraction, permet aussi la réalisation de chacune de ces trois approches (voir paragraphe 2.5). Notons que dans ce contexte, on parle de modes d'illumination et de collection plutôt que d'excitation et de détection. D'autres techniques comme la cathodoluminescence ne peuvent fonctionner que dans un seul mode, celui de l'excitation locale : un faisceau d'électrons est focalisé sur une tache de quelques dizaines de nm seulement, mais la résolution spatiale est beaucoup moins bonne, non seulement en raison de la diffusion des paires électron – trou créées, mais surtout en raison de celle des électrons excitateurs.

2.2 Dispositif expérimental

Les dispositifs expérimentaux conçus pour ce travail utilisent l'approche de l'excitation locale. Le paragraphe précédent nous a montré cependant que la résolution spatiale y est la moins bonne. D'un autre côté, la forte densité surfacique des BQ II-VI impose une excellente résolution pour accéder aux propriétés de la BQ unique. Dans le souci de pousser la résolution spatiale même au-delà de la limite de diffraction, nous avons eu recours à différentes techniques (telles que les masques) qui seront détaillées dans le paragraphe 2.5. Notons déjà ici que le dépôt d'un masque opaque sur l'échantillon et la gravure de petites ouvertures à travers le masque a permis de passer nos dispositifs expérimentaux dans le mode d'excitation *et* de détection locales, car l'ouverture joue en quelque sorte le rôle d'un pinhole monté à la surface de l'échantillon, donc dans le plan objet (alors que dans la microscopie confocale, le pinhole est monté dans le plan image).

μ -PL standard La plupart des mesures ont été réalisées sur le banc de μ -PL schématisé dans la figure 2.2. L'échantillon est monté à l'intérieur d'un cryostat¹ à doigt froid pouvant descendre à une température de 4 K environ. Un chauffage à l'intérieur du cryostat permet

¹Oxford Microstat

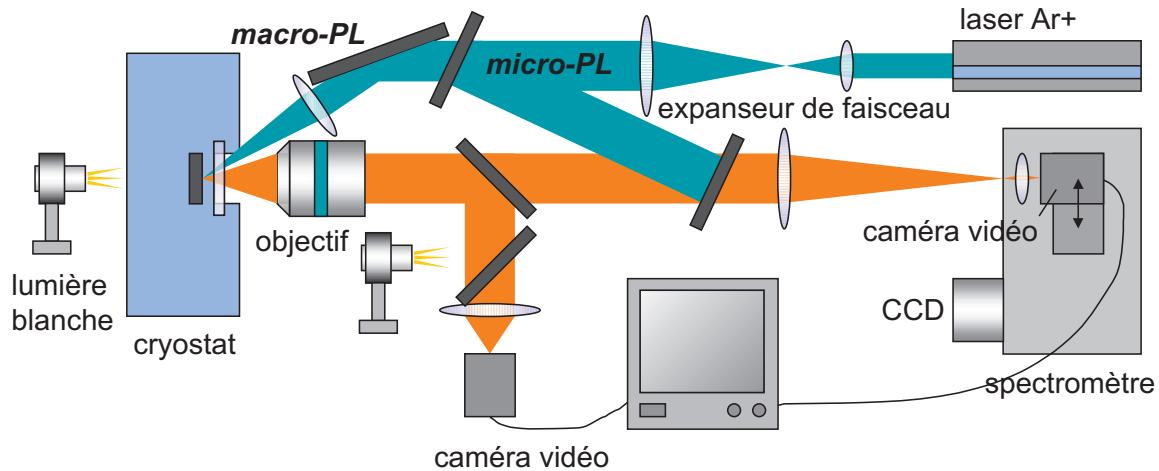


FIG. 2.2 – Dispositif expérimental de μ -PL conçu pour ce travail.

de régler la température jusqu'à la température ambiante. Le cryostat possède deux fenêtres, à l'avant et à l'arrière, ce qui permet d'illuminer l'échantillon de deux façons différentes : en réflexion, où la lumière blanche est dirigée via deux lames semi-réfléchissantes sur l'objectif de microscope ($20\times$, $NA = 0.4$), ou en transmission (pourvu que le substrat soit transparent), où l'échantillon est éclairé à travers la fenêtre arrière du cryostat. La lumière réfléchie par (ou transmise à travers) l'échantillon est collectée par une caméra vidéo raccordée à un moniteur noir et blanc, ce qui permet d'obtenir une image de la surface de l'échantillon.

Les échantillons sont excités par un laser continu Ar+. Le faisceau laser passe d'abord par un expenseur de faisceau, composé de deux lentilles de focales différentes, servant à compenser la divergence du faisceau par ajustement de leur distance. L'expenseur sert également à élargir le faisceau pour bien remplir l'ouverture numérique de l'objectif de microscope (voir aussi le paragraphe 2.3), vers lequel le faisceau est envoyé à l'aide d'une lame semi-réfléchissante. L'objectif de microscope, monté sur un positionneur XYZ, joue un double rôle : il focalise le faisceau laser sur une tache d'environ 1 à $2\ \mu\text{m}$ à la surface de l'échantillon et collecte la luminescence qui provient de ce dernier. La luminescence finalement est envoyée dans le monochromateur² qui a une résolution spectrale de $70\ \mu\text{eV}$ à l'aide d'un réseau de 1800 traits par mm. L'enregistrement des spectres se fait sur ordinateur via un CCD (*charge couple device*) par le logiciel Spectramax. Alternativement, la luminescence peut être envoyée sur une caméra vidéo montée derrière la fente du monochromateur sur un rail motorisé et piloté par ordinateur. La visualisation de la lumière blanche venant de l'échantillon peut se faire de la même manière. Cette caméra est surtout utile en phase de réglage, car elle permet de vérifier à la fois que l'image de l'échantillon se trouve dans le plan de la fente et que la tache de luminescence sur l'échantillon soit superposée avec la fente. Pendant l'acquisition de spectres, où cette caméra est retirée, la caméra extérieure peut toujours être utilisée, pour juger par exemple à l'aide de la luminescence du bon positionnement de la tache laser par rapport à une zone d'intérêt sur l'échantillon³.

²Jobin-Yvon THR 1000

³De manière regrettable, le cryostat s'est avéré très instable, avec des déplacements de l'échantillon allant jusqu'à $0.1\ \mu\text{m}/\text{seconde}$ même à température constante, ce qui a nécessité un contrôle du positionnement pendant l'acquisition.

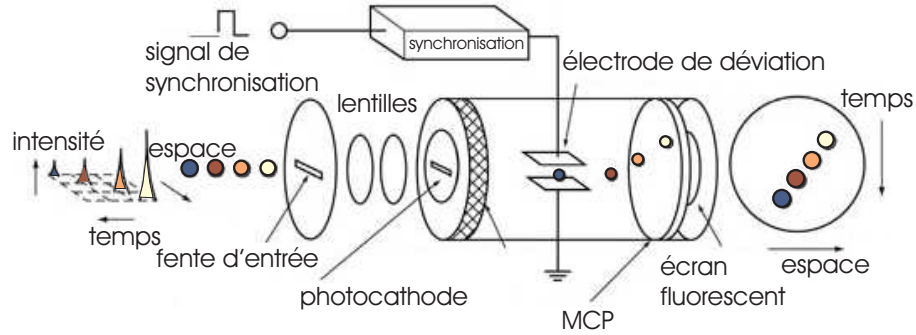


FIG. 2.3 – *Fonctionnement de la streak caméra. D'après la référence [50] en version modifiée.*

PL standard Pour quelques mesures de PL spatialement intégrée qui seront présentées dans le paragraphe 4.2.3, le dispositif expérimental montré dans la figure 2.2 a été changé en dispositif de macro-PL. En excitation, le faisceau laser passe maintenant directement sur l'échantillon, pendant qu'en détection, l'objectif de microscope est remplacé par une lentille achromatique.

magneto- μ -PL Dans les expériences de μ -PL présentées dans le paragraphe 3.6, et en partie dans celles montrées dans le paragraphe 3.2, nous avons appliqué un champ magnétique à nos échantillons. Le dispositif expérimental utilisé est essentiellement le même que celui présenté dans la figure 2.2, sauf que le cryostat à doigt froid a été remplacé par un cryostat⁴ à bain d'He comportant une bobine supraconductrice permettant d'atteindre un champ de 11 T. La résolution spectrale ($50 \mu\text{eV}$) a été cette fois-ci obtenue avec un double-monochromateur.

(μ -)PL résolue en temps (TRPL) Les modifications apportées au dispositif expérimental montré dans la figure 2.2 pour des expériences résolues en temps s'appliquent à la μ -PL (paragraphe 3.7) aussi bien qu'à la macro-PL standard (paragraphe 4.2.3) et seront présentées par la suite. L'échantillon est excité maintenant par des impulsions laser ultra-courtes avec une fréquence de répétition de 76 MHz, fournis par un laser titan-saphir⁵ (TiSa) qui est lui-même pompé par un Verdi avec une puissance de 5 W. La durée de ces pulses (150 fs) est de loin inférieure aux temps de montée et de déclin typiques de la luminescence. Comme le laser TiSa, émettant dans l'infra-rouge (1.41-1.53 eV), doit exciter des échantillons semiconducteurs avec une bande interdite dans le visible, le faisceau laser doit d'abord traverser un cristal doubleur BBO (*beta barium borate*).

Ensuite, le dispositif doit comporter une détection résolue en temps, comme la TRPL consiste à mesurer en fonction du temps la luminescence que l'échantillon émet après son excitation par un pulse laser. C'est pourquoi le CCD est remplacé par une caméra à balayage de fente, appelée par la suite «streak caméra», dont le fonctionnement est représenté dans la figure 2.3. Comme elle est montée en sortie d'un monochromateur⁶, la coordonnée spatiale

⁴Oxford

⁵Coherent Mira 900 F

⁶Triax 320

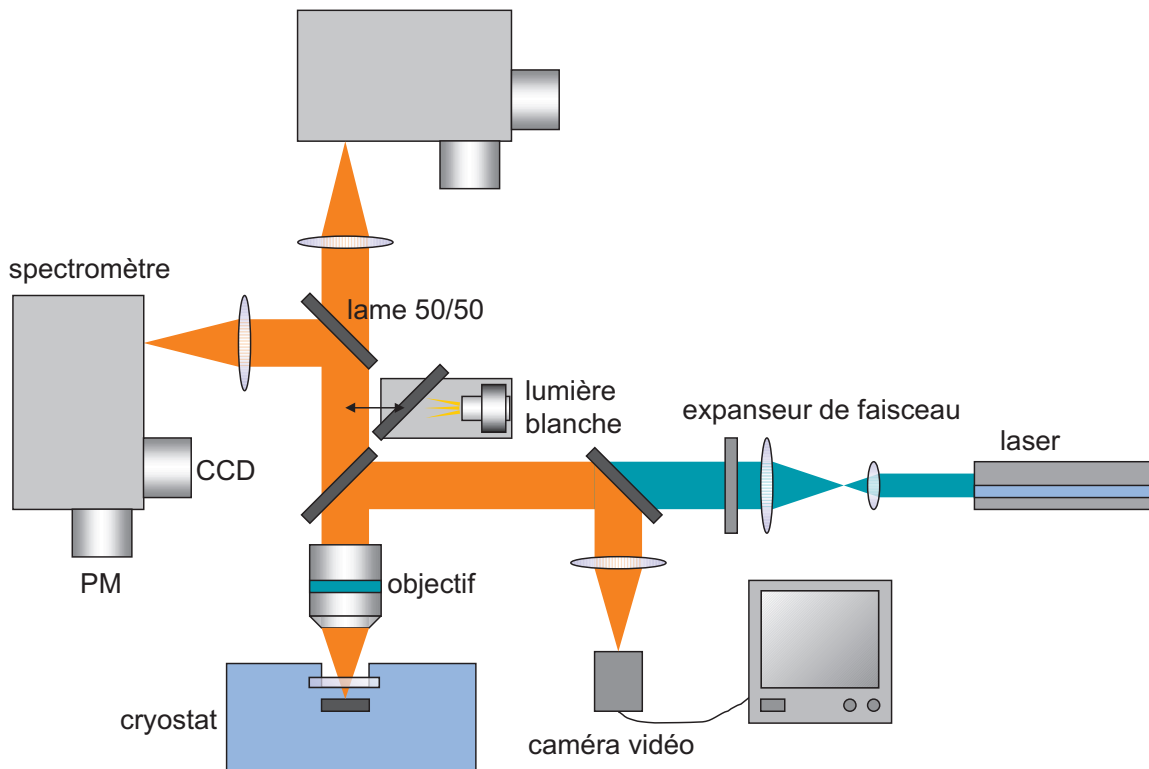


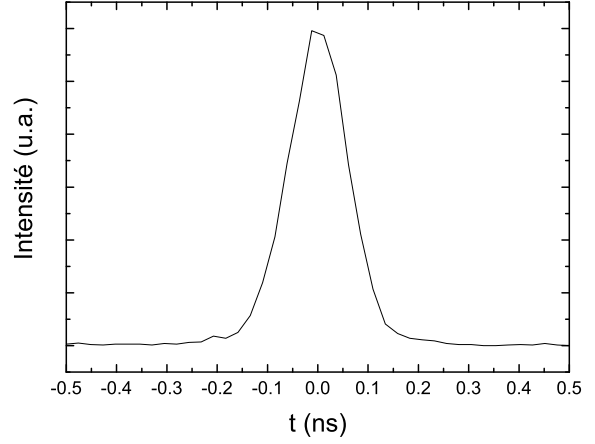
FIG. 2.4 – Dispositif expérimental de type HBT conçu pour ce travail en collaboration avec C. Couteau.

horizontale devient alors une coordonnée spectrale. La luminescence traverse d'abord une fente d'entrée ajustable avant d'être focalisée par deux lentilles sur une photocathode. Les électrons dégagés de cette cathode, dont le nombre est proportionnel à l'intensité incidente de PL, sont ensuite accélérés par une tension horizontale en direction d'un MCP (*micro channel plate*). Ainsi ils sont multipliés jusqu'à 10^4 fois pour pouvoir être ensuite détectés par un écran fluorescent. La détection résolue en temps finalement est réalisée par l'application d'une rampe de tension en direction verticale, déviant les électrons de manière différente selon leur temps d'arrivée. Comme résultat, on obtient sur l'écran fluorescent une distribution d'intensité bidimensionnelle, où l'axe vertical joue le rôle d'axe temporel. Bien entendu, le démarrage de la rampe de tension doit être synchronisé avec l'émission des impulsions laser, ce qui est fait par une diode trigger, vers laquelle une partie du faisceau laser non doublé est dirigée.

μ -PL avec détection Hanbury Brown & Twiss (HBT) Pour les expériences de corrélation présentées dans le chapitre 5, un dispositif expérimental de type HBT (figure 2.4) a été réalisé. Le bras d'excitation est identique à celui de la μ -PL standard. La différence essentielle se situe dans la détection, qui comporte à présent une lame semi-réfléchissante 50/50 partageant la luminescence en deux faisceaux. Chacun de ces faisceaux est dirigé vers un monochromateur équipé d'un CCD et d'un photomultiplicateur (PM). Ainsi, lorsqu'on envoie la luminescence sur une des CCD, ce dispositif permet un fonctionnement en μ -PL standard, ce qui est très utile pour la prise rapide de spectres de contrôle ou des expériences pour l'identification des raies, avant l'enregistrement de spectres de corrélation.

FIG. 2.5 –

Histogramme d'auto-corrélation d'un laser impulsif TiSa pour mesurer la résolution temporelle (140 ps) du dispositif expérimental complet de la figure 2.4.



En mode de corrélation de photons, la détection se fait par PM. Les photons détectés sur l'un des PM déclenchent des signaux **START**, pendant que l'autre PM nous fournit des signaux **STOP**. Après la détection d'un événement **START-STOP**, la durée de temps s entre ces deux signaux est déterminée par un module de comptage de photons relié à un PC. Au cours de l'expérience de corrélation, beaucoup d'événements **START – STOP** sont enregistrés, et un histogramme, représentant pour chaque durée de temps le nombre d'événements correspondant, se construit. Dans la limite de faibles taux de collection [51, 52] (temps moyen entre deux détections très supérieurs à la plage des temps de l'histogramme), cet histogramme de corrélation est donné par la fonction de corrélation du deuxième ordre

$$g^{(2)}(s) = \frac{\langle I(t)I(t+s) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2} \quad (2.1)$$

avec $I(t)$, l'intensité détectée au temps t . Notons aussi que l'emploi de monochromateurs comme filtres spectraux au lieu de filtres interférentiels [53, 54] permet de choisir n'importe quelle énergie pour les photons à détecter. En particulier, la présence de *deux* monochromateurs permet de choisir indépendamment les deux énergies détectées sur **START** et sur **STOP**. Ainsi, deux types d'expériences de corrélation sont possibles. En auto-corrélation, les deux PM détectent des photons de la même énergie. En corrélation croisée par contre, les énergies de détection sont différentes pour les signaux **START** et **STOP**.

La réalisation de ce dispositif représentait un double défi. D'une part, comme dans chaque dispositif de type HBT, un grand soin a dû être apporté afin de maximiser l'efficacité de collection du dispositif entier. L'acquisition de spectres de μ -PL standard dure typiquement une dizaine de secondes, celle d'un histogramme de corrélation typiquement quelques heures. Du fait de la présence de deux bras de détection, tout changement de la collection intervient au carré : un gain de collection d'un facteur 2 entraînera donc une diminution du temps d'intégration par un facteur 4. C'est pour cela que des lentilles à immersion solide (SIL pour *solid immersion lenses*) ont été employées, qui ont entre autre pour effet d'augmenter l'efficacité de collection au niveau de la surface de l'échantillon, comme nous allons voir dans le paragraphe 2.5.

L'autre défi lors de la mise en place de ce dispositif provenait du fait que les BQ à étudier (CdSe de même que CdTe) possèdent un temps de vie radiatif de l'ordre de quelques centaines de ps [55] seulement, ce qui limite le choix des détecteurs à employer. Les photodiodes à avalanche (APD pour *avalanche photodiode*), qui ont pu être utilisées pour des expériences de corrélation sur des objets avec une durée de vie de quelques ns (nanocristaux

II-VI [51] ainsi que des BQ III-V [53, 56–58]), ont une résolution temporelle trop mauvaise (≈ 250 ps) pour nos besoins. Des APD ont également pu servir à faire de la corrélation sur des BQ II-VI, mais uniquement en régime impulsif [59]. Dans ce dernier cas, ce n'est en effet pas le temps de vie qui impose une limite supérieure à la résolution temporelle, mais la fréquence de répétition du laser. Comme il s'agit dans notre cas de réaliser des expériences de corrélation en continu, les PM, ayant chacun une résolution temporelle inférieure à 50 ps, sont mieux adaptés à nos besoins. La résolution totale du dispositif (140 ps) est plus grande, essentiellement à cause de la présence de deux PM, mais aussi de la dispersion des réseaux des monochromateurs. La résolution a été déterminée par l'acquisition d'un spectre d'auto-corrélation d'un laser impulsif (TiSa) délivrant des impulsions de 200 fs avec un taux de répétition de 80 MHz (figure 2.5). Dans cette configuration impulsif, notre dispositif a également servi à réaliser des expériences de corrélation. Le lecteur intéressé à ces expériences est renvoyé à la thèse de C. Couteau. Notons à la fin que notre dispositif, avec laser impulsif, permet également de mesurer le temps de vie d'une BQ unique. Pour ce faire, les signaux **STOP** sont déclenchés par les impulsions laser, tandis que les photons émis par la BQ étudiée déclenchent les signaux **START**⁷. En d'autres mots, le temps de vie est directement obtenu à partir d'un histogramme de corrélation croisée laser – luminescence. Comme nous allons voir dans le paragraphe 5.3, ceci nous a permis de faire une mesure indépendante du temps de vie de la même BQ étudiée aussi en corrélation. Afin d'améliorer la résolution temporelle, le signal **START** déclenché par le laser a été détecté par une photodiode. Comme son temps de réponse est de quelques ps seulement, la résolution temporelle est essentiellement celle d'un PM individuel.

2.3 Résolution spatiale

La résolution spatiale de la microscopie optique, et plus généralement de tout dispositif optique à champ lointain, est limitée par la nature diffractive de la lumière : à cause de la diffraction, un point objet est reproduit par le système optique par une tache d'une certaine largeur située dans le plan image, et non pas par un point image idéal. Une approximation qui est souvent faite pour exprimer analytiquement le cliché de diffraction associé à un point objet est le cliché d'Airy qui sera abordé au début de ce paragraphe. Ensuite, nous allons étudier quelles composantes de nos dispositifs expérimentaux présentés auparavant risquent de dégrader la résolution spatiale par rapport au cas simple du cliché d'Airy.

Cliché d'Airy Considérons à présent la diffraction de la lumière à travers une ouverture circulaire, puisque c'est le cas qui apparaît le plus souvent dans un dispositif optique ([60] paragraphe 10.2.5). Dans le cas de notre μ -PL, c'est l'objectif de microscope qui joue le rôle de l'ouverture. L'onde lumineuse est monochromatique et se propage selon z (figure 2.6). En supposant un flux lumineux constant sur toute la surface dS dans le plan de l'ouverture, nous pouvons exprimer la contribution dE au champ électrique en $P(X, Y, Z)$ venant de dS par :

$$dE = \frac{\mathcal{E}}{r} e^{i(\omega t - kr)} dS \quad (2.2)$$

⁷L'envers serait certainement plus intuitif, mais l'avantage de cette méthode est que pour chaque **START**, il y aura à coup sûr un **STOP**, les impulsions laser étant tous détectés. De toute manière, la courbe de déclin n'est que renversée dans le temps.

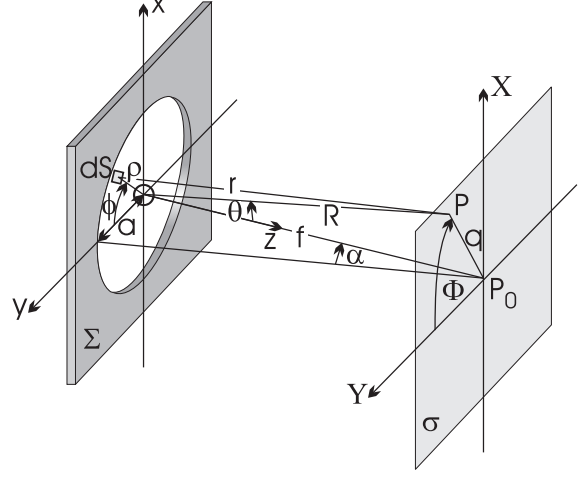


FIG. 2.6 –
Géométrie pour le calcul de la diffraction
derrière une ouverture ronde.

Pour des ouvertures de taille raisonnable, la distance r entre dS et P ne sera pas très différente de $R = \overline{OP}$, avec l'origine O prise au centre de l'ouverture. Avec l'approximation classique $r = R$ au dénominateur de l'expression (2.2) et un développement au premier ordre de r autour de R dans le terme de phase, le champ électrique E total en P devient, s'il on tient compte de la symétrie de l'ouverture

$$E = \frac{\mathcal{E}e^{i(\omega t - kR)}}{R} \iint_{\text{Ouverture}} e^{ik\frac{Xx+Yy}{R}} dS = \frac{\mathcal{E}e^{i(\omega t - kR)}}{R} 2\pi \int_0^a J_0\left(\frac{k\rho q}{R}\right) \rho d\rho \quad , \quad (2.3)$$

où J_0 est la fonction de Bessel (du premier genre) d'ordre zéro. Avec les propriétés générales des fonctions Bessel on trouve :

$$E = \frac{\mathcal{E}e^{i(\omega t - kR)}}{R} 2\pi a^2 \frac{J_1\left(\frac{kaq}{R}\right)}{\frac{kaq}{R}} \quad (2.4)$$

On obtient alors l'intensité $I = \frac{1}{2}EE^*$ observable sur l'écran σ :

$$I = I_0 \left(\frac{2J_1\left(\frac{kaq}{R}\right)}{\frac{kaq}{R}} \right)^2 \quad (2.5)$$

Cette formule définit le cliché appelé «d'Airy», représenté dans la figure 2.7. 84% de la lumière arrive sur la partie centrale du cliché, que nous appelons «disque» d'Airy et qui est entourée par les premiers passages à zéro se situant à $\frac{ka}{R}|q| = 3.83$. Dans notre cas, les diamètres du disque d'Airy et de l'ouverture sont suffisamment petits pour que nous puissions remplacer R par f dans les relations (2.4) et (2.5) et ensuite $\tan \alpha$ par $\sin \alpha$. En introduisant les unités optiques ([61] paragraphe 8.8.1)

$$v = kq\frac{a}{f} = \frac{2\pi n}{\lambda} q \tan \alpha \approx \frac{2\pi n}{\lambda} q \sin \alpha = \frac{2\pi}{\lambda} q NA \quad , \quad (2.6)$$

où $NA = n \sin \alpha$ est l'ouverture numérique (pour *numerical aperture*), nous obtenons $I = I_0 \left(\frac{2J_1(v)}{v} \right)^2$ à partir de l'équation (2.5).

Pour définir la résolution, on peut utiliser le critère de Rayleigh : si l'on considère l'image associée à deux points objet, il faut au moins que le maximum central de l'un des clichés

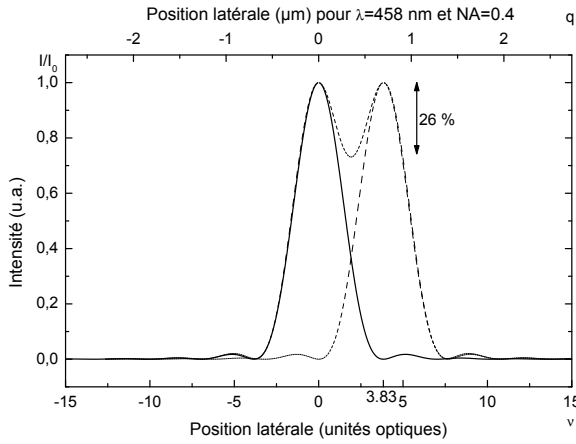


FIG. 2.7 –
Cliché d'Airy et définition du critère de Rayleigh. La courbe en pointillés est la somme des deux clichés d'Airy.

d'Airy se trouve sur le premier passage par zéro de l'autre pour que l'on puisse parler de points résolus (figure 2.7). On en déduit la définition la plus connue de la résolution :

$$\frac{2\pi}{\lambda} q_{\min} NA = 3.83 \quad \Rightarrow \quad q_{\min} = 0.61 \frac{\lambda}{NA} \quad (2.7)$$

Une méthode pour déterminer expérimentalement la résolution est d'enregistrer le disque d'Airy et d'en déduire les dimensions [62]. Or la position exacte du premier passage par zéro est souvent difficile à déterminer avec précision (par exemple en raison du bruit), tandis que la largeur à mi-hauteur (FWHM pour *full width at half maximum*) est une grandeur qui peut facilement être obtenue par un ajustement approprié. Ainsi, on préfère souvent utiliser le critère de Sparrow, selon lequel deux points sont considérés comme résolus si le maximum du premier disque d'Airy se trouve à la mi-hauteur ($I_0/2$) du maximum du second disque. On en déduit la définition mathématique :

$$\frac{2\pi}{\lambda} q_{\min} NA = 1.62 \quad \Rightarrow \quad q_{\min} = 0.26 \frac{\lambda}{NA} \quad (2.8)$$

Notons à la fin de ce paragraphe que l'on peut également trouver dans la littérature les formules

$$q = 1.22 \frac{\lambda}{NA} \quad \text{et} \quad q = 0.51 \frac{\lambda}{NA} \quad . \quad (2.9)$$

Il ne s'agit bien entendu pas de la résolution proprement dite, mais plutôt du diamètre du disque d'Airy dans le premier cas et de la FWHM dans le deuxième, d'où les préfacteurs doublés par rapport aux définitions (2.7) et (2.8).

Grandes ouvertures numériques Comme déjà souligné auparavant, les considérations du dernier paragraphe ne représentent une bonne approximation que dans le cas d'ouvertures (numériques) petites, par exemple $NA < 0.1$. Or, dans le cas d'un microscope, cette condition n'est pas vraiment satisfaite. L'objectif de microscope étant un élément principal dans notre dispositif expérimental, nous voulons, dans ce paragraphe, aborder une théorie qui n'est pas seulement limitée aux petites ouvertures numériques. Celle-ci a en plus l'avantage de traiter les champs électriques et magnétiques comme des champs de vecteurs, d'où la possibilité d'en tirer la densité d'énergie, à laquelle nous allons nous intéresser, mais aussi une quantité d'informations supplémentaires telles que la polarisation ou la direction du vecteur de Poyting. Il s'agit de la théorie-vecteurs introduite par Wolf en 1959 [63]. Si

cette théorie est plus exacte que les calculs que nous venons de voir dans le dernier paragraphe, elle fait aussi quelques approximations qui définissent son domaine de validité. Ainsi, la distance ouverture – image de même que la dimension latérale de l'ouverture sont supposées grandes devant la longueur d'onde. Ces approximations sont faites lorsqu'on introduit des conditions limites dans le plan de l'ouverture pour exprimer les champs électrique $\vec{E} = \text{Re}(\vec{e} e^{i\omega t})$ et magnétique \vec{H} en un point (x, y, z) suffisamment loin derrière l'ouverture. Finalement, on trouve pour \vec{e}

$$\vec{e}(x, y, z) = -\frac{ik}{2\pi} \iint \frac{\vec{a}(s_x, s_y)}{s_z} e^{ik(\Phi(s_x, s_y) + s_x x + s_y y + s_z z)} ds_x ds_y \quad (2.10)$$

avec

\vec{a} le «*strength factor*»⁸ [63] du rayon

Φ la fonction d'aberration de l'onde

\vec{s} un vecteur unité.

De l'intégral (2.10) apparaît l'interprétation physique de cette théorie : au lieu d'exprimer le champ électrique comme superposition d'ondes sphériques comme c'est le cas dans le principe de Huygens, on utilise dans l'expression (2.10) plutôt une superposition d'ondes planes.

Il est intéressant de noter que dans le cas limite de petits angles α , la théorie-vecteurs nous fournit le même résultat que nous avons déjà vu dans le paragraphe précédent, à savoir le cliché d'Airy.

La théorie-vecteurs a été appliquée à un système aplanétique (c.-à-d. stigmatique et obéissant à la loi des sinus) [64] ; dans ce cas, Φ devient 0 dans la relation (2.10). Si l'on considère, pour une onde incidente polarisée linéairement (cas d'une excitation par un laser Ar+), la densité d'énergie dans le plan focal du système, on montre que seule la densité d'énergie totale $\langle w \rangle$ moyennée dans le temps est symétrique par rapport à l'intersection axe optique – plan focal P_0 (figure 2.6). Les moyennes temporelles des densités d'énergie électrique $\langle w_e \rangle$ et magnétique $\langle w_h \rangle$, quant à elles, dépendent de l'angle d'azimut ϕ . Puisque le signal détecté est proportionnel à $\langle w_e \rangle$, nous verrons donc en toute rigueur un disque d'Airy asymétrique par rapport à P_0 . Seul pour une onde incidente non polarisée, $\langle w_e \rangle$ et $\langle w_h \rangle$ deviennent elles aussi indépendantes de l'azimut, remplissant la condition $\frac{1}{2} \langle w \rangle = \langle w_e \rangle = \langle w_h \rangle$, ce qui aboutit à un disque d'Airy symétrique.

La théorie-vecteurs nous donne encore un autre résultat important : représenté en unités optiques, le disque d'Airy devient de plus en plus large lorsque le demi-angle d'ouverture α augmente. En posant l'indice de réfraction n constant, on peut donc dire que la résolution, comparée au résultat que l'on attend selon la relation (2.7), se détériore de plus en plus si NA est augmentée, justement parce que les approximations faites auparavant deviennent de moins en moins bonnes. Avec notre objectif de microscope et son ouverture numérique égale à 0.4, nous pouvons donc nous attendre à un préfacteur légèrement plus élevé que 0.61 dans l'expression (2.7)⁹.

Profil gaussien En traitant le cliché d'Airy, nous avons fait l'hypothèse d'une illumination homogène de toute l'ouverture. Dans notre cas, où l'objectif de microscope est illuminé par un faisceau laser, nous avons par contre à faire à un profil gaussien exprimé par

⁸quelque chose comme l'amplitude du champ électrique dans le plan de l'ouverture

⁹Nous ne pouvons pas donner des valeurs exactes pour le préfacteur car elles n'ont pas été publiées dans la référence [64].

$\exp(2\varrho^2/w^2)$, avec w le *waist* du faisceau laser. Ici, la condition d'une illumination homogène n'est approximativement satisfaite que dans le cas d'un faisceau laser fortement élargi. Si l'on prend en compte un profil gaussien dans des calculs basés sur la théorie scalaire de Jipson et Williams [65] ou encore la théorie-vecteurs de Born [66], on trouve alors que le cliché de diffraction devient plus large que le cliché d'Airy correspondant à une illumination homogène. Cette dégradation devient importante surtout pour des faisceaux laser relativement étroits par rapport au diamètre $2a$ de l'ouverture (donc pour un rapport a/w élevé), d'où l'importance de l'expansur de faisceau dans notre chemin d'excitation (paragraphe 2.2). De plus, on trouve [66] que la dégradation est d'autant plus prononcée que l'ouverture numérique est petite. Notons à la fin de ce paragraphe que si un élargissement important du faisceau excitateur améliore la résolution spatiale, il entraîne aussi des pertes importantes de lumière en raison des bords de l'ouverture, ce qui n'est pas désirable si on est limité en puissance. Dans le cas où une haute transmission du bras d'excitation est nécessaire, on peut dire qu'un choix du faisceau laser tel que $a/w = 1$ est un bon compromis, car il ne détériore que peu la résolution [66].

2.4 Champ proche

Pour améliorer la résolution spatiale d'un instrument optique par rapport à celle donnée par la relation (2.7), on a souvent recours à l'effet du champ proche. Puisque nous en avons profité aussi en employant des masques et des mesas (voir prochain paragraphe), nous voulons rappeler rapidement son principe, avant de décrire dans le prochain paragraphe comment il est réalisé dans la pratique.

Considérons une onde plane de vecteur d'onde $\vec{k} = (k_x, k_y, k_z)$ qui se propage dans la direction z et qui tombe sur un objet de taille finie se trouvant dans le plan xy avec une fonction de transmission $T(x, y, 0)$. L'onde derrière l'objet peut s'écrire comme superposition d'ondes planes

$$A(x, y, z) = \iint \frac{dk_x dk_y}{2\pi} \tilde{A}(k_x, k_y, k_z) e^{i(xk_x + yk_y)} \quad , \quad (2.11)$$

vérifiant $A(x, y, 0) = T(x, y, 0)$ et impliquant la transformée de Fourier bidimensionnelle :

$$\tilde{A}(k_x, k_y, k_z) \propto e^{izk_z} = e^{iz\sqrt{k^2 - k_x^2 - k_y^2}} \quad (2.12)$$

Le module du vecteur d'onde k est imposé par l'onde incidente, mais k_x et k_y sont variables. Ainsi on obtient deux cas :

- Si $k^2 > k_x^2 + k_y^2$, la transformée de Fourier (2.12) devient une onde qui se propage et qui peut être détectée à longue distance. C'est le champ lointain.
- Dans le cas $k^2 < k_x^2 + k_y^2$, la racine dans (2.12) devient imaginaire, ce qui conduit à une onde qui décroît de manière exponentielle selon l'axe z . Ce champ évanescent est alors limité aux alentours immédiats de l'objet. C'est le champ proche.

Nous voulons à présent faire l'image de notre objet. Par des méthodes de microscopie conventionnelles, on peut, dans la limite d'objectifs infiniment étendus dans le plan xy ($NA \rightarrow 1$), collecter toutes les informations contenues dans le champ lointain. Dans le cas plus réaliste de $NA < 1$, une partie même de ces informations est perdue, la valeur maximale pour $k_x^2 + k_y^2$ n'étant pas seulement déterminée par $\lambda = 2\pi/k$, mais aussi par NA . Toujours est-il que l'objectif de microscope, et plus généralement toute ouverture dans le

sens de la figure 2.6, agit comme filtre passe-bas, ne laissant passer que des composantes de Fourier (2.12) avec des fréquences spatiales k_x et k_y au-dessous d'une certaine limite fixée par λ et NA . Par ailleurs, les informations sur l'objet contenues dans le champ proche sont perdues à coup sûr en microscopie standard.

Afin de pouvoir collecter aussi quelques modes évanescents, on peut, bien sûr, penser à placer le détecteur suffisamment proche de l'échantillon, ce qui n'est par contre pas réalisable dans la pratique. Une autre solution est de transformer, à l'aide d'un objet de dimensions inférieures à λ , se trouvant au niveau du champ proche, des modes évanescents en des ondes qui se propagent. Nous verrons dans le prochain paragraphe comment ce petit objet est réalisé concrètement.

2.5 Améliorations par rapport à la microscopie optique standard

Dans ce paragraphe nous voulons exposer les méthodes expérimentales auxquelles nous avons eu recours pour améliorer les performances de nos dispositifs de μ -PL présentés dans le paragraphe 2.2. Les performances considérées sont l'efficacité de collection et bien sûr la résolution spatiale. Comme certaines méthodes permettent en effet de passer un dispositif de μ -PL standard en régime de couplage à champ proche, nous voulons tout d'abord survoler brièvement l'exemple le plus célèbre de ce type de couplage (bien que nous ne l'avions pas utilisé), à savoir le NSOM.

NSOM Le NSOM est basé sur le balayage d'une ouverture de diamètre très inférieur à λ sur la surface de l'échantillon. L'ouverture est placée à une distance de l'échantillon qui est de l'ordre de quelques centaines de nm seulement et joue le rôle de «petit objet» transformant les modes évanescents en ondes propagatives (voir paragraphe précédent). On parvient ainsi à obtenir, grâce à l'effet de champ proche, des super-résolutions de quelques dizaines de nm. Le NSOM a été réalisé pour la première fois par Pohl *et al.* en 1984 [67], qui a pu résoudre des dessins de 25 nm avec une longueur d'onde de 488 nm.

On réalise la petite ouverture typiquement en étirant une fibre optique de manière à ce qu'une pointe effilée se forme d'un côté. Ensuite, on métallise la pointe tout en laissant un petit trou non métallisé à son extrémité pour obtenir l'ouverture. Son placement extrêmement près de l'échantillon, dont la nécessité a été illustrée par Betzig *et al.* [68], demande une boucle de rétroaction semblable à d'autres techniques de microscopie tel que l'AFM. Historiquement, ceci a été réalisé par courant tunnel [68], mais la plupart des NSOM d'aujourd'hui sont basés sur l'amortissement de vibrations (induites par un quartz piézoélectrique) de la pointe lorsque celle-ci se trouve à proximité de l'échantillon.

Comme nous avons déjà vu dans le paragraphe 2.1, le NSOM peut fonctionner dans tous les trois modes de la spectroscopie spatialement résolue, avec la restriction que le mode d'excitation *et* de détection locales ne permet pas le choix indépendant des parties excitée et détectée, ce qui est un grand désavantage par rapport à la microscopie confocale impliquant un pinhole dans le plan image de l'objectif. Un autre prix à payer pour la super-résolution du NSOM est qu'en raison de la courte distance pointe – échantillon, le NSOM n'est applicable que dans le cas de surfaces plates [69]. En outre, l'acquisition des données doit impérativement se faire de façon sérielle ce qui mène à des temps d'acquisition relativement longs, d'autant plus que l'efficacité de collection est très faible en raison du petit diamètre de l'ouverture. Un des plus grands problèmes du NSOM est finalement que les images obtenues ne peuvent être interprétées de manière triviale. Ainsi, les images

sont influencées par l'existence d'un couplage important entre l'échantillon et la source lumineuse/le détecteur [70]. On essaie alors d'identifier cette influence en comparant des calculs théoriques avec des résultats expérimentaux effectués sur des structures test [70]. A cela s'ajoutent des contraintes mécaniques dans la pointe NSOM ou dans l'échantillon provoquant de la biréfringence qui risque de fausser considérablement la polarisation de la lumière collectée [71]. Ces contraintes peuvent apparaître par exemple par la métallisation de la pointe NSOM ou par le montage de l'échantillon.

Microscopie confocale avec pinhole Le montage d'un pinhole dans le plan image d'un objectif de microscope permet de délimiter la zone de détection au point focal de l'objectif. On choisit alors la détection locale parmi les trois approches présentées dans le paragraphe 2.1, éventuellement combinée avec une excitation locale, ce qui est réalisé dans la microscopie confocale. Dans le cas général, la délimitation de la zone détectée apportée par le pinhole se fait dans les trois dimensions de l'espace, et il faut distinguer entre la résolution latérale dans le plan et la résolution axiale selon l'axe optique. Or, l'épaisseur de nos échantillons étant très inférieure à la résolution axiale, nous ne ferons par la suite que des considérations bidimensionnelles en parlant seulement de la résolution latérale dans le plan focal de l'objectif. Pour trouver cette résolution dans le cas d'un microscope confocal, il est convenable de distinguer deux fonctions [66] : d'une part, une fonction $i(q)$, qui décrit l'illumination (locale) de l'échantillon à étudier, représente la probabilité que des photons aboutissent jusqu'au point (q, ϕ) à la surface de l'échantillon. D'autre part, une fonction $c(q)$ concernant la détection, représente la probabilité que des photons venant de (q, ϕ) soient collectés. La fonction $p_{\text{conf}}(q)$ qui définit finalement la résolution («*confocal acceptance function*», CAF) est obtenue par la simple multiplication de $i(q)$ avec $c(q)$, ces dernières étant des probabilités indépendantes :

$$p_{\text{conf}}(q) = i(q) \cdot c(q) \quad (2.13)$$

Nous voulons d'abord considérer le cas d'une source lumineuse ponctuelle et d'un pinhole infiniment mince. Sous des conditions simples d'illumination homogène d'un objectif de faible ouverture numérique, les probabilités $i(q)$ et $c(q)$ sont alors données par la fonction d'Airy (2.5). Comparée à celle-ci, la fonction confocale $p_{\text{conf}}(q)$ est plus mince, ce qui est la raison pour le fait que la résolution spatiale est meilleure dans un dispositif expérimental confocal. En appliquant le critère d'un *dip* de 26% en analogie avec le critère de Rayleigh dans le cas du cliché d'Airy, on obtient une séparation de

$$q_{\text{min}} = 0.44 \frac{\lambda}{NA} \quad (2.14)$$

Un pinhole infiniment mince correspondant à un pic de Dirac n'est certes pas réalisable dans la pratique. On a plutôt à faire à des pinholes d'un certain diamètre, où l'on doit introduire la fonction de transmission à travers le pinhole $t_p(r)$. La probabilité de collection $c(q)$ n'est cette fois pas donnée simplement par la fonction d'Airy, mais par la convolution de la fonction d'Airy avec $t_p(q) = t_p(r/a)$, où a est l'agrandissement introduit par l'objectif. Ceci mène à une largeur plus importante de $c(q)$ ainsi que de $p_{\text{conf}}(q)$ par rapport au pinhole infiniment petit, donc à une résolution spatiale comprise entre celles données par les expressions (2.7) et (2.14).

Les pinholes permettent donc de surmonter la limitation (2.7) due à la diffraction lumineuse tout en étant une méthode à champ lointain. En choisissant une petite taille, on peut se rapprocher de la résolution (2.14), sous le prix par contre d'une faible efficacité de collection, d'où la nécessité de faire un compromis entre résolution et collection.

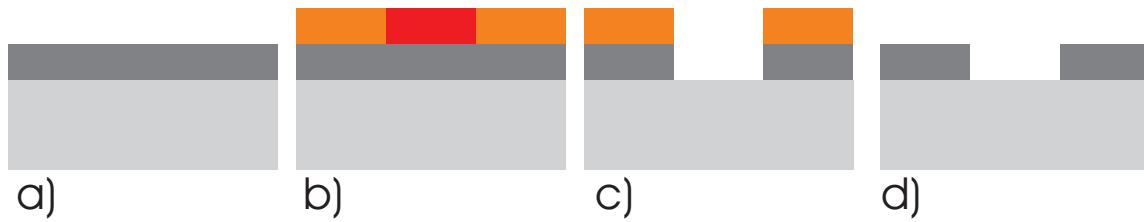


FIG. 2.8 – *Technique de réalisation des masques, comportant (a) le dépôt d'une couche opaque d'Al, (b) l'étalement et la lithographie d'une résine, (c) l'enlèvement de la résine développée ainsi que la gravure humide de l'Al et (d) l'enlèvement de la résine.*

Spectroscopie avec masque Pour la plupart de nos expériences, nous avons eu recours aux masques. Cette méthode consiste en un dépôt d'un matériau opaque à la surface d'un échantillon et la gravure d'un trou à travers ce matériau déposé. Le trou joue le même rôle que l'ouverture au bout de la pointe métallisée d'un NSOM ou bien que le pinhole monté dans le bras de détection d'un microscope, sauf que le «pinhole» se trouve maintenant dans le plan objet et non pas image de l'objectif. Par rapport à un montage confocale, le trou à travers un masque ne permet par contre pas un choix indépendant de la partie excitée et de la partie détectée de l'échantillon, en analogie avec le NSOM. Cette méthode a cependant l'avantage qu'une tache de lumière excitatrice extrêmement petite à la surface de l'échantillon n'est plus nécessaire, la taille des parties excitée et détectée ainsi que la résolution spatiale étant maintenant définies par la taille du trou. Avec la technique de réalisation détaillée dans la figure 2.8, nous arrivons à réduire le diamètre des trous jusqu'à 150 nm environ. Ainsi, les masques nous permettent d'atteindre le régime du couplage à champ proche tout en évitant un grand problème du NSOM de l'interprétation non triviale des données. Une faible efficacité de collection pour de petits trous reste certes un problème, auquel nous avons remédié en utilisant une SIL en combinaison avec un masque pour les expériences de corrélation du chapitre 5, pour lesquelles une collection efficace est cruciale (voir le paragraphe 2.2). Un point fort des trous par rapport à toutes les méthodes présentées plus haut est finalement que l'on puisse retrouver les spectres (par exemple de BQ uniques), même après le transfert de l'échantillon d'un dispositif expérimental à un autre.

Spectroscopie avec mésas Pour beaucoup d'expériences sur des BQ CdSe, nous avons également utilisé la technique des mésas. Son principe est d'enlever les couches épitaxiées sur tout l'échantillon hormis dans des zones de petite taille pouvant atteindre, avec les étapes illustrées dans la figure 2.9, un diamètre de 50 nm environ. Les remarques faites dans le contexte des masques restent valables, sauf que les mésas, en raison de leur fragilité, ne peuvent être utilisés en combinaison avec une SIL, ce qui est compensé par le fait qu'intrinsèquement, les mésas donnent une collection plus efficace que des masques de taille analogue. De plus, les effets de confinement et de guidage de la lumière induits par les bords des mésas peuvent être renforcés si on les enterre, après l'enlèvement du substrat, dans du métal, ce qui est également en train de se faire dans notre équipe.

Microscopie à immersion d'huile En partant de la définition (2.7) de la résolution spatiale, on trouve qu'une approche pour son amélioration consiste à augmenter l'indice optique n entre l'objectif de microscope et l'échantillon. Historiquement, cela a été réalisé en pre-

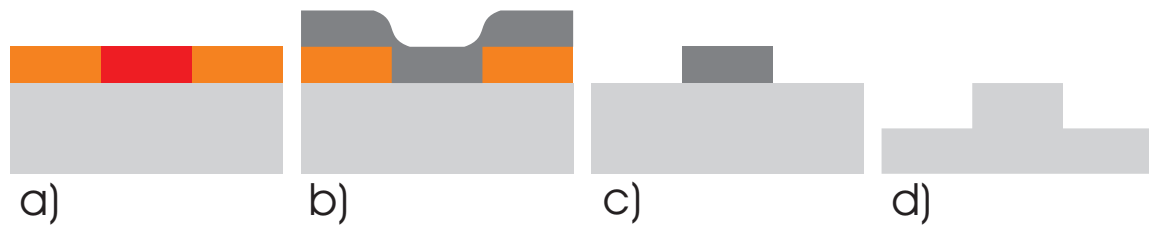


FIG. 2.9 – Technique de réalisation des mésas, comportant (a) l'étalement et la lithographie d'une résine, (b) l'enlèvement de la résine développée ainsi que le dépôt d'une couche de Ti, (c) le lift-off du Ti et (d) la gravure humide de l'échantillon ainsi que l'enlèvement du Ti par attaque acide.

mier par des lentilles à immersion d'huile (OIL pour *oil immersion lenses*), avec $n = 1.5$. À titre d'exemple, elles ont été appliquées à la lithographie [72] ou à l'étude de matériaux semiconducteurs [73]. Dans le contexte de ces derniers par contre, les OIL présentent de grands inconvénients tels que le risque de contamination (d'autant plus qu'elles sont souvent corrosives) ou l'impossibilité de les utiliser sous vide à basse température [74]. C'est pour cela que l'on peut s'intéresser à une méthode alternative pour augmenter n , à savoir les SIL.

Microscopie à immersion solide Les SIL sont des lentilles très particulières de petite taille (typiquement 1 mm) en un matériau transparent avec un grand indice optique n_{SIL} (souvent des semiconducteurs). Comme elles sont posées directement sur la surface de l'échantillon, leur surface inférieure est toujours plate. Le type de SIL le plus simple et le plus adapté à la spectroscopie de semiconducteurs consiste en un hémisphère parfait. Ainsi elles n'introduisent pas d'aberration supplémentaire dans le système optique, et ce pour toutes les longueurs d'onde.

Les SIL ont apparu pour la première fois en 1990 dans un microscope optique [75] développé à l'université de Stanford. Depuis, elles ont été également utilisées dans de nombreux autres domaines, notamment l'enregistrement magnéto-optique [76], la lithographie optique [77] et bien sûr la spectroscopie de semiconducteurs [78] (depuis 1997), la plupart du temps en raison de la meilleure résolution spatiale qu'elles apportent, en analogie avec les OIL. Pour les hémisphères, le facteur d'amélioration est simplement de n_{SIL} , puisque seul l'indice optique de l'environnement au-dessus de l'échantillon est changé ; le chemin optique, quant à lui, n'est pas altéré, la surface supérieure des hémisphères n'introduisant aucune réfraction de la lumière (figure 2.10). Si l'on choisit un indice optique élevé, les SIL permettent de réaliser des ouvertures numériques supérieures à 1 et d'atteindre donc le régime à champ proche. Ainsi, Wu *et al.* ont démontré la faisabilité de $NA = 2.0$ [62] en choisissant comme SIL un hémisphère de GaP ($n = 3.4$). Avec une longueur d'onde de 560 nm, la résolution, déterminée à partir de l'image de boules fluorescentes, était seulement de 139 nm.

Comme autre avantage des SIL, on peut nommer leur compatibilité avec les masques, ce que nous allons utiliser dans le chapitre 5, ainsi qu'avec les pinholes d'un montage confocal, qui améliorent davantage la résolution spatiale. Par le passé, cette dernière combinaison a été utilisée en microscopie, où les SIL ont même pu renforcer le contraste de l'image [79], de même qu'en spectroscopie de semiconducteurs [80], où le choix indépendant des parties excitée et détectée a permis la mesure directe de la longueur de cohérence d'excitons

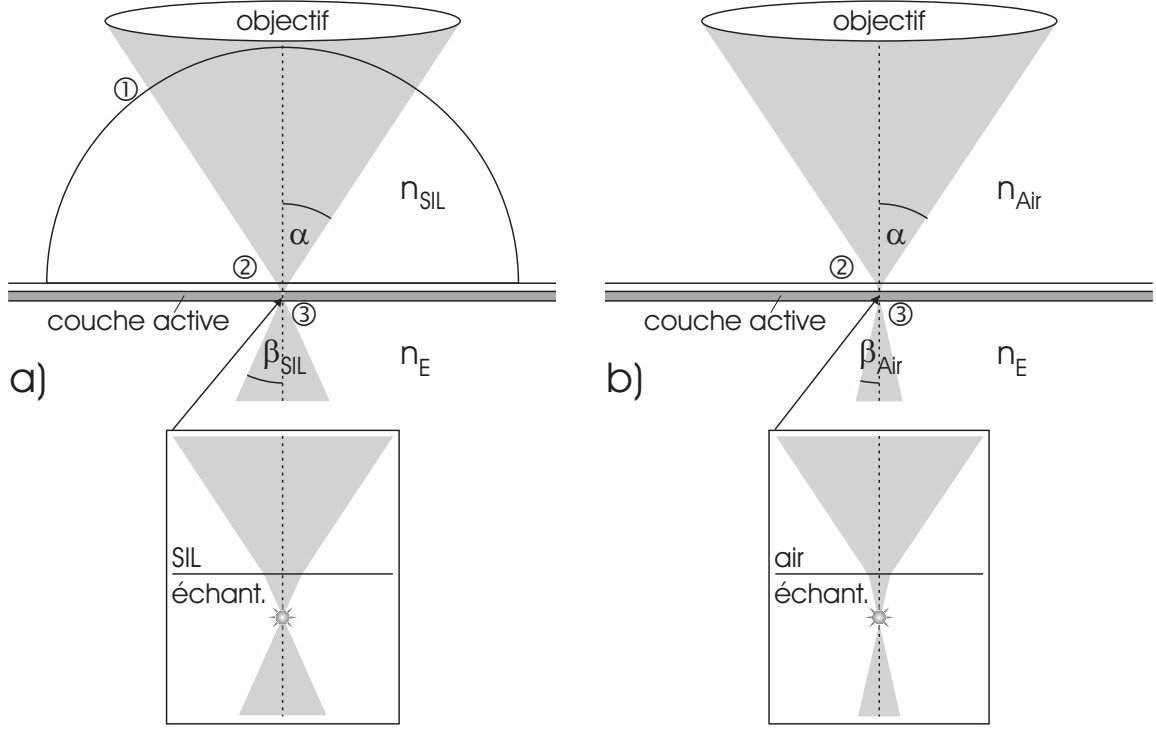


FIG. 2.10 – Origine de la meilleure efficacité de collection (a) si l'on utilise des SIL par rapport au cas (b) sans SIL. En choisissant $n_{Air} < n_{SIL} < n_E$, on diminue les pertes de réflexion de la luminescence (① et ②), pendant que le demi-angle de collection à l'intérieur de l'échantillon β est augmenté (③).

dans des puits quantiques. La grande flexibilité de l'utilisation des SIL se manifeste aussi en leur applicabilité pour des expériences résolues en polarisation [81] ainsi que résolues en temps [82], où l'on doit par contre considérer éventuellement un retard supplémentaire du signal en raison de la vitesse de lumière plus petite à l'intérieur des SIL [83]. Dans nos expériences de temps de déclin du paragraphe 5.3, ce retard est cependant négligeable devant la résolution temporelle des PM. Finalement, les SIL offrent une efficacité de transmission 10^3 -fois supérieure à une ouverture de NSOM donnant la même résolution spatiale [84], ce qui est apprécié en microscopie mais également en photolithographie [77], où les SIL réduisent considérablement les temps d'insolation de la résine.

En spectroscopie de semiconducteurs, cette bonne transmission concerne en particulier la luminescence, ce qui mène à une efficacité de collection accrue de dispositifs à immersion solide, et ce *même par rapport au cas sans SIL*. Cet effet, observé pour la première fois par Sasaki *et al.* [78], est tout à fait remarquable pour une méthode améliorant la résolution spatiale, qui a normalement pour conséquence de diminuer la collection comme nous venons de voir à l'exemple des pinholes, des masques ou encore du NSOM. En raison de l'augmentation de collection apportée par les SIL, elles ont été appliquées en particulier à des expériences de corrélation [53, 54], où une bonne efficacité de collection est cruciale (voir paragraphe 2.2). Puisque la meilleure collection (et non pas la meilleure résolution) est la seule raison pour laquelle nous aussi avons employé les SIL pour nos expériences de corrélation présentées dans le chapitre 5, nous voulons par la suite expliquer cet effet en détail à l'aide de la figure 2.10. Nous considérons le cas d'un indice optique n_{SIL} inférieur

à celui de l'échantillon n_E , correspondant à la situation réelle de nos expériences avec une SIL en ZrO_2 avec $n_{\text{SIL}} = 2.2$. Dans ce cas, déjà simplement le fait d'introduire un matériau d'indice optique intermédiaire entre l'air et l'échantillon augmente la collection, puisque les pertes totales de réflexion aux interfaces de la luminescence sortant de l'échantillon sont diminuées : si la SIL introduit des pertes supplémentaires ① à sa surface supérieure, cet effet est plus que compensé par la diminution des pertes ② à l'interface SIL – échantillon. Lorsque la SIL est utilisée avec un objectif de microscope d'une ouverture numérique de 0.4, ce qui est fait dans nos expériences, l'augmentation de la collection due à cette diminution des pertes a été estimée à 10% [81], ce qui est relativement petit.

En effet, la contribution plus importante à la meilleure collection provient d'ailleurs : puisque l'indice optique n_E est moins différent de n_{SIL} que de n_{Air} , les rayons lumineux sont moins réfractés à l'interface SIL – échantillon qu'à l'interface air – échantillon. Ceci conduit, au niveau de l'émetteur dans la couche active qui se trouve dans le plan focal de l'objectif, à un angle de collection ③ plus grand, dans lequel la luminescence est collectée par l'objectif. En notant l'environnement au-dessus de l'échantillon «X» (X pour SIL ou Air selon le cas), nous pouvons exprimer l'angle solide Ω par

$$\Omega = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\beta_X} \sin \theta d\theta = 2\pi(1 - \cos \beta_X) \quad \text{avec} \quad \beta_X = \arcsin\left(\frac{n_X}{n_E} \sin \alpha\right) \quad , \quad (2.15)$$

où le demi-angle de collection β_X à l'intérieur de l'échantillon est lié à l'ouverture numérique $NA = n_X \sin \alpha$ de l'objectif. Il faut noter que dans la limite $n_E \gg n_{\text{SIL}}$, nous pouvons déduire de la relation (2.15) pour l'augmentation de l'efficacité de collection due au changement de l'angle solide :

$$\frac{1 - \cos \beta_{\text{SIL}}}{1 - \cos \beta_{\text{Air}}} \approx \frac{1 - \cos\left(\frac{n_{\text{SIL}}}{n_E} \sin \alpha\right)}{1 - \cos\left(\frac{1}{n_E} \sin \alpha\right)} \approx \frac{1 - \left(1 - \frac{1}{2} \left(\frac{n_{\text{SIL}}}{n_E}\right)^2 \sin^2 \alpha\right)}{1 - \left(1 - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{n_E}\right)^2 \sin^2 \alpha\right)} = n_{\text{SIL}}^2 \quad (2.16)$$

Ainsi nous trouvons le même facteur de n_{SIL}^2 proposé aussi par Sasaki *et al.* [78], avec la différence que l'angle β_X de ces derniers auteurs n'était pas limité par l'ouverture numérique, mais pas l'angle de réflexion totale interne de l'échantillon. Avec nos SIL en ZrO_2 , cette deuxième contribution à l'amélioration de la collection nous donne donc un facteur de 4.8.

Propriétés optiques limitant l'émission à un photon de boîtes CdTe/ZnMgTe et CdSe/ZnSe

Des dispositifs expérimentaux spatialement résolus comme la plupart de ceux présentés dans le chapitre précédent permettent de remonter aux propriétés optiques de la BQ unique. En effet, en augmentant progressivement la résolution spatiale, on voit que le pic large de macro-PL sur un ensemble de boîtes se décompose de plus en plus en des raies fines d'une largeur de l'ordre de $100 \mu\text{eV}$ (à basse température) qui proviennent de la nature discrète des états de porteurs dans les BQ. Sur des BQ CdSe/ZnSe, ceci a été illustré en premier en 1996 [4] par des études de microscopie optique à champ proche (NSOM). En ne considérant pas la dégénérescence en énergie, on peut dire que chaque raie correspond à un *état localisé*. Par contre, plusieurs raies fines dans le spectre peuvent provenir du même *potentiel localisateur* (la BQ), dont l'origine peut être la structure fine (paragraphe 3.2), la présence d'autres excitons (paragraphe 3.5) ou de charges (paragraphe 3.6 et 3.7) dans la même BQ. Nous verrons que les charges peuvent également élargir les raies fines (paragraphe 3.3), les faire disparaître ou apparaître à une autre énergie (paragraphe 3.4). Puisque tous ces phénomènes peuvent limiter les performances d'un émetteur à un photon basé sur une BQ unique, nous les discuterons en détail par la suite. Nous nous limiterons dans ce chapitre aux basses températures ($\sim 5 \text{ K}$).

3.1 Echantillons étudiés

Nous allons présenter des résultats sur différents types d'échantillons, dont la structure est schématisée dans la figure 3.1. L'intérêt de ces échantillons apparaîtra surtout dans le paragraphe 4.2 mais notons déjà ici brièvement l'avantage de chacune de ces structures. Par rapport à la structure classique CdTe/ZnTe (figure 3.1a), le système CdTe/Zn_{1-x}Mg_xTe (figure 3.1b) permet d'augmenter le confinement des porteurs selon l'axe de croissance. En effet, l'augmentation du pourcentage x de Mg entraîne une augmentation de la largeur de la bande interdite de ZnMgTe. Nous devons cependant pas perdre de vue que nos boîtes de tellurures sont connectées entre elles par une couche de mouillage en CdTe, qui ne représente qu'une barrière de potentiel très faible pour les porteurs dans les BQ. Afin d'augmenter leur confinement également dans le plan de la croissance, nous avons réalisé des structures

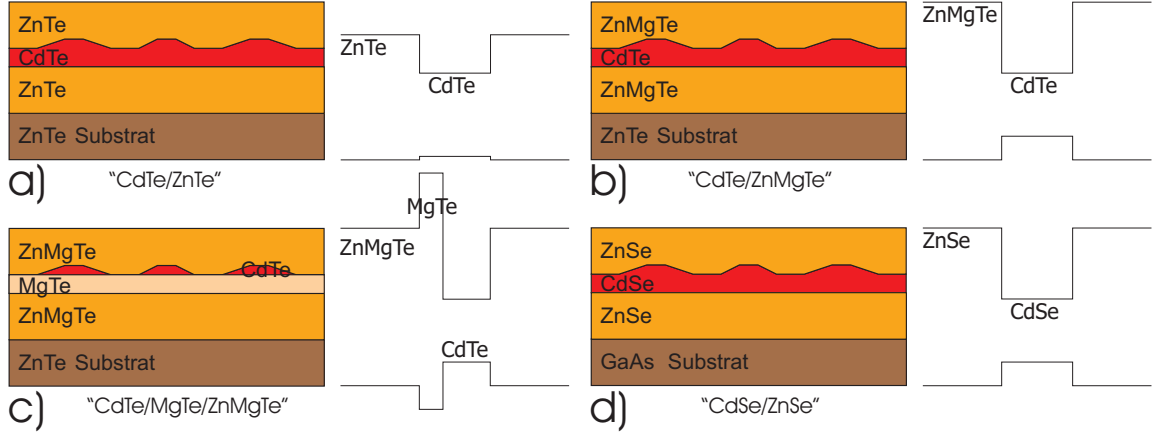


FIG. 3.1 – Schéma du dessin et de la structure de bande selon l'axe de croissance des systèmes de BQ considérés dans ce travail.

CdTe/MgTe/ZnMgTe (figure 3.1c), dans lesquelles la fine couche en MgTe joue le rôle de couche de mouillage avec des états électroniques rehaussés. Finalement nous allons nous intéresser aux structures CdSe/ZnSe (figure 3.1d) qui présentent également un meilleur confinement des porteurs par rapport au système CdTe/ZnTe.

3.2 Structure fine

Rappels théoriques Dans des matériaux semiconducteurs de structure blende de zinc, les électrons sont caractérisés par un moment angulaire $j = s = \frac{1}{2}$, alors que les trous ont $j = l + s = \frac{3}{2}$, où l est le moment orbital et s le spin. Dans le semiconducteur massif, les trous sont en conséquence 4-fois dégénérés à $k = 0$. Les trous avec $m_j = \pm\frac{3}{2}$ sont nommés trous lourds (ou hh pour *heavy hole*) et ceux avec $m_j = \pm\frac{1}{2}$ portent le nom de trous légers (ou lh pour *light hole*). Lorsqu'on passe du matériau massif au puits quantique, la dégénérescence à $k = 0$ entre trous lourds et trous légers est levée, de façon que les premiers sont énergétiquement plus favorables par rapport aux derniers et qu'ils peuvent être considérés comme étant dans le niveau fondamental. Si nous construisons maintenant un exciton à partir d'un électron de nombre quantique m_s et d'un trou lourd de nombre quantique m_j , chacun étant dans l'état fondamental, l'exciton sera à priori 4-fois dégénéré et caractérisé par les nombres quantiques $M = m_s + m_j = \pm 1, \pm 2$. Cette dégénérescence est cependant levée par l'interaction d'échange entre l'électron et le trou, dont nous voulons faire quelques rappels par la suite, car elle est indispensable pour la compréhension de l'émission de puits ou de boîtes quantiques.

L'hamiltonien d'échange électron – trou peut se mettre sous la forme $\sum_{\vec{b}} H_{\vec{b}}$ [85], où \vec{b} décrit un vecteur du réseau réciproque. Dans l'espace des k tous les termes $H_{\vec{b}}$ sont analytiques dans la limite où le moment de l'exciton k tend vers 0, sauf H_0 qui lui est non-analytique à $k = 0$. Ainsi, l'hamiltonien d'échange est généralement décomposé en une partie analytique $H^A = \sum_{\vec{b} \neq 0} H_{\vec{b}}$, appelée aussi interaction courte portée, et une partie non-analytique $H^N = H_0$, nommée aussi interaction longue portée. Dans l'approximation dipolaire¹, cette dernière n'affecte que les états optiquement actifs.

¹c.-à-d. avec un développement limité de l'hamiltonien de l'interaction longue portée jusqu'au terme

Dans un puits quantique, c'est l'interaction courte portée qui est responsable de la levée de dégénérescence des excitons, séparant les excitons optiquement actifs («brillants»), avec $M = \pm 1$, des excitons non optiquement actifs, appelés souvent excitons «noirs» et caractérisés par $M = \pm 2$. La séparation énergétique entre les excitons noirs, situés plus bas en énergie, et les excitons brillants est appelée habituellement δ_0 . L'interaction longue portée, quant à elle, ne joue pas un grand rôle dans les puits quantiques pour des vecteurs d'onde k de l'exciton «normalement» petit, et est strictement nulle à $k = 0$.

Ceci n'est plus valable si l'on considère un exciton fortement localisé dans un minimum de potentiel d'un puits quantique rugueux ou dans une boîte quantique. En effet, la fonction d'onde d'un exciton localisé est décrite par une superposition d'excitons dont certains ont un vecteur d'onde k si grand que l'interaction longue portée ne peut plus être négligée. Elle peut même dépasser l'interaction courte portée, comme il a été montré par Goupalov *et al.*, qui a modélisé des potentiels localisateurs par des boules sphériques [86]. Dans nos boîtes, les deux parties de l'échange, analytique et non-analytique, vont donc contribuer à δ_0 dans le cas général.

Considérons maintenant les excitons brillants $|\pm 1\rangle$. A la recombinaison d'un exciton $|+1\rangle$ ($|-1\rangle$), un photon polarisé σ^+ (σ^-) est émis. Dans un puits quantique de même que dans un potentiel localisateur symétrique dans le plan de la croissance, les deux états $|\pm 1\rangle$ sont dégénérés, et tous les photons ont la même énergie. Si on excite le matériau semiconducteur de manière à générer autant d'excitons $|+1\rangle$ que $|-1\rangle$ dans un potentiel localisateur, par exemple en excitant de façon non-résonante, la luminescence provenant de celui-ci est non-polarisée. Si on réduit maintenant la symétrie en passant à des potentiels localisateurs asymétriques, la dégénérescence des excitons brillants est levée et les états $|\pm 1\rangle$ sont mélangés. Les nouveaux états propres sont les combinaisons linéaires symétrique et asymétrique $\frac{1}{\sqrt{2}}(|+1\rangle \pm e^{i\phi_2} |-1\rangle)$ des états précédents. Ils sont optiquement actifs suivant les deux axes principaux orthogonaux x et y de la nanostructure, où x et y sont tournés autour de l'axe z d'un angle de $\phi_2/2$ par rapport aux axes fixes x_0 et y_0 . Les nouveaux états sont séparés par une énergie d'échange nommée habituellement δ_2 . Par conséquence, un spectre de μ -PL montre deux raies (le doublet radiatif) séparées de δ_2 , qui peuvent être toutes les deux attribuées au même potentiel localisateur. A l'aide des nouveaux états excitoniques, on peut facilement s'apercevoir que les deux raies doivent être polarisées linéairement, et ce selon les deux directions orthogonales x et y qui correspondent aux axes principaux de la nanostructure. Les directions de polarisation linéaire correspondantes sont notées Π_x et Π_y .

La dégénérescence des excitons noirs est levée dès le passage au puits quantique, et nous avons vu que c'est uniquement le terme courte portée qui peut en être responsable. La séparation énergétique correspondante s'appelle δ_1 . Dans nos BQ de CdTe/ZnTe, elle n'a pas pu être mesurée [87]. On peut en déduire que la séparation énergétique δ_2 observée sur les excitons brillants est essentiellement due à l'interaction longue portée [88].

Pour résumer les points et définitions essentielles de ce petit rappel, nous donnons l'hamiltonien de l'interaction d'échange dans un centre localisateur, représenté dans la base $\{|+1\rangle, |-1\rangle, |+2\rangle, |-2\rangle\}$ des états excitoniques [89] :

$$H = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \delta_0 & e^{-i\phi_2}\delta_2 & 0 & 0 \\ e^{i\phi_2}\delta_2 & \delta_0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\delta_0 & e^{-i\phi_1}\delta_1 \\ 0 & 0 & e^{i\phi_1}\delta_1 & -\delta_0 \end{pmatrix} \quad (3.1)$$

dipolaire en $(\vec{k}\vec{p})(\vec{k}\vec{p})^*$ [86] avec \vec{p} , opérateur d'impulsion

Si les états de cette base contiennent uniquement des trous lourds, il faut noter aussi que l'asymétrie dans la plan xy n'a pas seulement pour effet de lever la dégénérescence des excitons brillants, mais aussi de mélanger les trous lourds avec les trous légers [90]. Un fort mélange hh-lh peut mener à des intensités différentes des deux composantes de l'exciton brillant [91]. Nous reviendrons sur ce mélange dans le contexte des trions (paragraphe 3.6).

Notons à la fin que le dédoublement de raies observé sur les excitons brillants provenant de centres localisateurs asymétriques peut être aussi compris de manière qualitative sans avoir recours à la mécanique quantique. Selon des considérations faites par Andreani et Bassani pour déterminer l'interaction d'échange d'excitons dans des puits quantiques [92], la partie longue portée responsable du δ_2 est équivalente à la réponse électrostatique d'un matériau diélectrique à la présence de charges. Si nous appliquons ce fait à un potentiel localisateur asymétrique, le présence de l'exciton y génère alors un champ électrique, qui, lui, induit un champ de dépolarisation. La grandeur de ce dernier champ dépend maintenant de l'orientation du champ électrique (ou de l'exciton) par rapport aux axes principaux du potentiel localisateur : un alignement selon l'axe court (long) conduit à un fort (faible) champ de dépolarisation, ce qui explique finalement le dédoublement observé.

Quelques résultats expérimentaux précédents Le dédoublement dû à l'asymétrie a été observé en PL en premier sur des puits quantiques de GaAs caractérisés par une certaine rugosité d'interface [93]. Par de la macro-PL résonante, Blackwood *et al.* pouvaient identifier une partie des centres localisateurs comme étant asymétriques, en mesurant le degré de polarisation circulaire en fonction du champ magnétique. Equipés d'un dispositif expérimental de haute résolution spatiale aussi bien que spectrale, Gammon *et al.* ont réussi un peu plus tard pour la première fois de montrer le dédoublement δ_2 directement par la polarisation de raies de centres localisateurs uniques [94]. Là encore, ces centres étaient situés dans un puits quantique rugueux de GaAs. Par une excitation résonante, on a pu mettre aussi en évidence le dédoublement des états excités. En modélisant les centres localisateurs asymétriques par des potentiels rectangulaires et en utilisant l'approximation de la fonction enveloppe factorisée de l'exciton, Ivchenko *et al.* ont pu confirmer les résultats expérimentaux apportés par Gammon *et al.* [89,95].

Si les premières mises en évidence du dédoublement lié à l'asymétrie ont été faites sur des puits de GaAs, il a été entre temps trouvé aussi sur des BQ II-VI. En 1999, Kulakovskii *et al.* montrent, sur une BQ CdSe, que le biexciton d'une BQ asymétrique est également dédoublé, avec l'ordre d'apparition des composantes du doublet *inversé* par rapport à l'exciton si la direction de polarisation linéaire détectée est variée [96] (nous reviendrons sur ce point dans le paragraphe 3.5). Cette inversion a été confirmée par plusieurs autres auteurs, sur les séléniures [97, 98] de même que les tellurures [99]. L'inversion peut être utilisée pour identifier sans ambiguïté les paires exciton – biexciton provenant de la même boîte [97]. Le dédoublement dû à l'asymétrie n'est pas seulement observable spectralement, mais aussi temporellement. En détectant la luminescence temporellement résolue d'une BQ unique excitée en résonance, Flissikowski *et al.* ont pu obtenir des battements quantiques [44], avec une période correspondant à δ_2 .

Des BQ de CdTe/ZnTe faites dans notre équipe ont également présenté une structure fine. Le dédoublement lié à l'asymétrie vaut typiquement 60 à 320 μeV [29], avec la limite inférieure imposée par la résolution spectrale. En mesurant l'orientation des BQ par la polarisation de leur luminescence émise, on a constaté une légère orientation préférentielle selon la direction $\langle 110 \rangle$. Certaines des BQ présentent aussi l'exciton noir [87], situé typique-

ment à $300 < \delta_0 < 900 \mu\text{eV}$ en dessous des excitons brillants, ce qui a été expliqué par un mélange de bandes de valence dans des boîtes faiblement contraintes [88]. Souvent l'exciton noir n'apparaît qu'en appliquant un champ magnétique [99–101], ce qui n'empêche pas la détermination de δ_0 si l'on mesure la position spectrale de l'exciton noir à plusieurs valeurs de champ et qu'on l'extrapole à champ nul. Sa position, de même que celle des excitons brillants, varie en fonction du champ en raison de l'effet Zeeman. Une augmentation du champ rapproche alors progressivement l'un des états noirs par rapport aux brillants, ce qui résulte en un mélange d'états noir et brillants et explique l'apparition de l'exciton noir. De la même manière, le biexciton noir aussi a pu être observé [99].

Importance par rapport au projet Pour l'application des émetteurs à un photon à la cryptographie quantique, la présence d'un dédoublement dû à des BQ asymétriques n'est pas gênante : même si deux raies appartenant à la même boîte apparaissent simultanément dans le spectre, la boîte émet toujours un photon après l'autre puisqu'à chaque émission, c'est ou bien l'exciton radiatif à haute énergie, ou bien celui à basse énergie qui se recombine, mais jamais les deux ensemble. Même si les photons émis par une telle source ont deux énergies différentes, on peut toujours transmettre la clef quantique en jouant sur la *polarisation* des photons, comme illustré dans le paragraphe 1.3.

Par contre, l'asymétrie des boîtes est très gênante pour la production de paires de photons intriqués. Comme nous allons voir plus en détail dans le paragraphe 5.2, le biexciton peut, lorsqu'il se recombine, produire une paire de photons intriqués [102] : dans une BQ symétrique, la séquence de polarisation des deux photons émis est soit $\sigma^+\sigma^-$, soit $\sigma^-\sigma^+$. Puisque l'on ne peut pas savoir par quelle voie le biexciton s'est anéanti, les deux photons émis sont bien dans un état intriqué. La situation est différente dans une BQ asymétrique. Comme nous allons voir dans le paragraphe 3.5, la recombinaison du biexciton donne deux photons polarisés soit Π_x , soit Π_y . Ces différences de séquence et de type de polarisation n'affecteraient pas, en soi, la production de photons intriqués ; la levée de dégénérescence des niveaux excitoniques, par contre, fait que les deux façons de recombinaison du biexciton peuvent être distinguées par la séquence d'énergie des photons, ce qui détruit en effet l'intrication.

D'un point de vue plus fondamental, l'étude de ce dédoublement en fonction de la polarisation est un outil de caractérisation très puissant des potentiels localisateurs : pendant que la séparation δ_2 reflète le degré de l'asymétrie et/ou la profondeur du minimum de potentiel, la direction dans laquelle la luminescence est polarisée donne directement l'orientation de ces potentiels. Quant aux intensités relatives des deux composantes polarisées linéairement, une éventuelle différence peut signaler la présence d'un mélange hh-lh [91].

Résultats sur nos boîtes Nous verrons dans ce paragraphe que sur tous les systèmes de matériaux considérés, des raies excitoniques dédoublées en raison de leur asymétrie ont pu être observées. Des différences existent cependant en terme d'orientation et de pourcentage de ces boîtes. Pour mettre en évidence l'asymétrie, nous avons varié, dans tous les spectres montrés par la suite, la direction de polarisation linéaire *en détection* : un filtre polariseur a été tourné avec un angle bien défini par rapport aux bords des échantillons, correspondant aux axes cristallographiques $\langle 110 \rangle$. Nous avons également installé une lame quart d'onde derrière le polariseur linéaire pour que la lumière qui entre dans le monochromateur ait une polarisation circulaire. Ainsi nous moyennons sur la réponse du réseau dans le monochromateur à la direction de polarisation linéaire du signal d'entrée. Les spectres ne changent

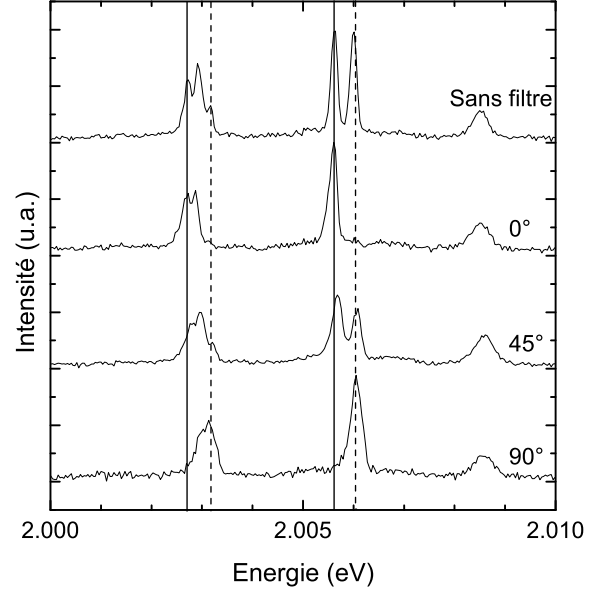


FIG. 3.2 –
Spectres de PL de BQ CdTe/ZnTe en
fonction de la direction de polarisation
linéaire (conditions d'excitation 488 nm
et 50 W/cm²).

cependant pas avec la polarisation choisie *en excitation*. Ceci correspond à des résultats expérimentaux précédents [94] et s'explique par le fait que nous excitons les BQ de manière non résonante. Dans une telle situation, le moment initial des porteurs qui est déterminé par la polarisation du laser peut changer pendant les processus de leur relaxation.

La figure 3.2 montre un exemple de BQ asymétriques. Sans filtre polariseur, les deux composantes du doublet apparaissent dans le spectre. Avec filtre polariseur, seule une composante est visible sous certains angles (par exemple 0°), pendant que l'autre apparaît dans la direction perpendiculaire (90°). Sur les deux doublets présents, lorsqu'on tourne le filtre de 0 à 90°, c'est toujours la composante haute énergie qui croît pendant que la composante basse énergie disparaît. Nous en déduisons que les deux BQ sont orientées de manière parallèle. Cet exemple illustre aussi l'importance d'avoir de faibles densités de raies pour bien observer le dédoublement : si les deux composantes provenant de la même BQ commencent à se chevaucher avec des raies de BQ différentes (comme c'est le cas pour la boîte à gauche dans le spectre), l'identification non ambiguë d'un doublet devient rapidement difficile.

BQ CdTe/ZnMgTe Dans le système CdTe/Zn_{0.8}Mg_{0.2}Te, plus de la moitié des BQ présentent une raie excitonique dédoublée dû à l'asymétrie. Les valeurs du dédoublement δ_2 de la limite de résolution spectrale jusqu'à 575 μ eV ont pu être trouvées. Ces fortes variations indiquent que le degré de l'asymétrie des nanostructures et/ou la profondeur de localisation des excitons qui y sont confinés fluctuent de manière importante. La figure 3.3 montre des exemples. Par rapport à la figure 3.2, seuls les spectres avec le filtre polariseur tourné selon les deux directions perpendiculaires sont représentés. Si des différences existent en terme de δ_2 , nous trouvons cependant que les BQ sont toutes alignées selon la même direction. Cette forte orientation préférentielle des boîtes a pu être trouvée sur beaucoup d'autres exemples.

Les orientations préférentielles qui ressortent des figures 3.2 et 3.3 pour CdTe/ZnTe et CdTe/Zn_{0.8}Mg_{0.2}Te sont en accord avec des résultats d'AFM obtenus sur les mêmes systèmes de boîtes [37]. Dans tous les cas, une claire orientation privilégiée selon l'axe $[1\bar{1}0]$ a pu être établie, avec une distribution relativement étroite de $\pm 10^\circ$ environ. Comme

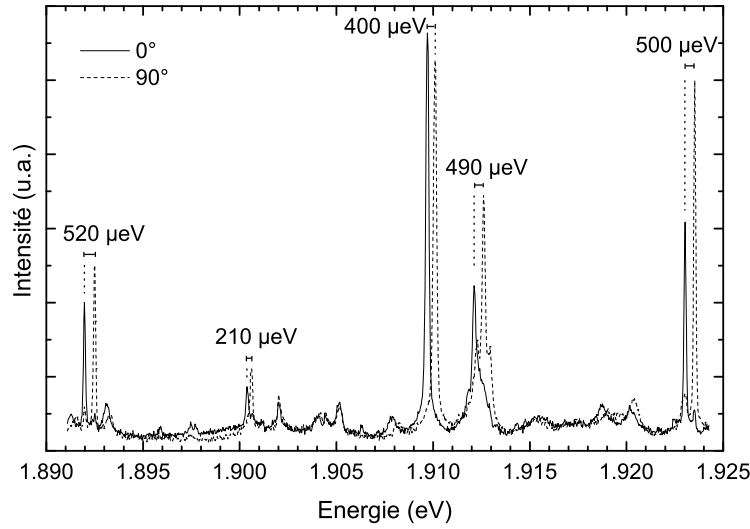


FIG. 3.3 – Spectres de PL de BQ $\text{CdTe}/\text{Zn}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Te}$ dans deux directions de polarisation linéaire orthogonales (conditions d'excitation 488 nm et 75 W/cm^2).

exemple, nous montrons dans la figure 3.4 des images obtenues sur des BQ CdTe/ZnTe faites par MBE. Deux directions de balayage de la pointe ont été choisies afin de prouver que l'aspect allongé des boîtes n'est pas un artefact dû au balayage, mais réellement lié à leur forme.

Dans le système $\text{CdTe}/\text{Zn}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Te}$, c.-à-d. avec 30% de Mg dans les barrières, des BQ asymétriques ont également pu être identifiées, par contre beaucoup moins fréquemment. La figure 3.5 montre les seuls spectres qui ont pu être obtenus avec plusieurs doublets sur une plage d'acquisition. La dépendance des spectres en polarisation montre qu'au contraire du système $\text{CdTe}/\text{Zn}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Te}$, les BQ asymétriques sont toutes orientées d'une manière différente les unes par rapport aux autres. Si le nombre de doublets est cette fois-ci trop faible pour une statistique, la figure 3.5 a tendance à parler en faveur d'une non-existence d'orientation préférentielle. Les résultats suivants vont également dans ce sens.

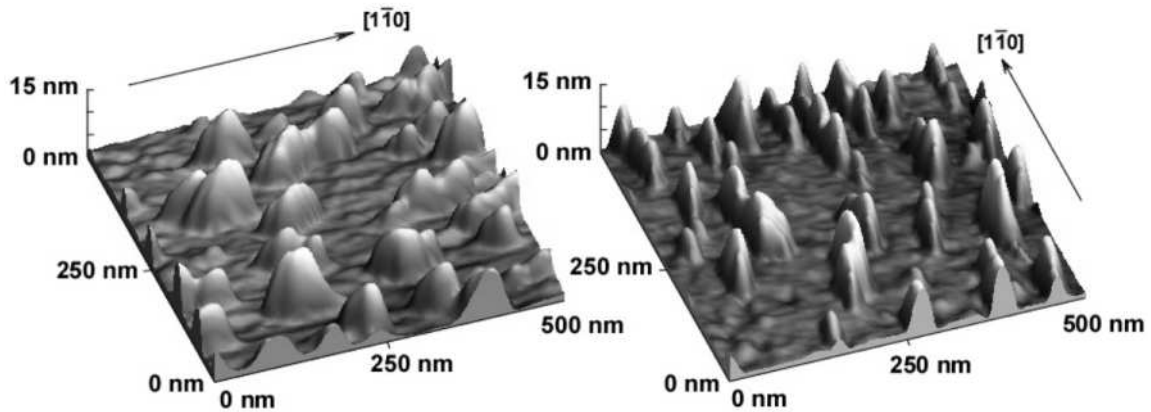


FIG. 3.4 – Images AFM de BQ CdTe/ZnTe pour deux directions de balayage (fait par F. Tinjod et B. Gilles, d'après la référence [37]).

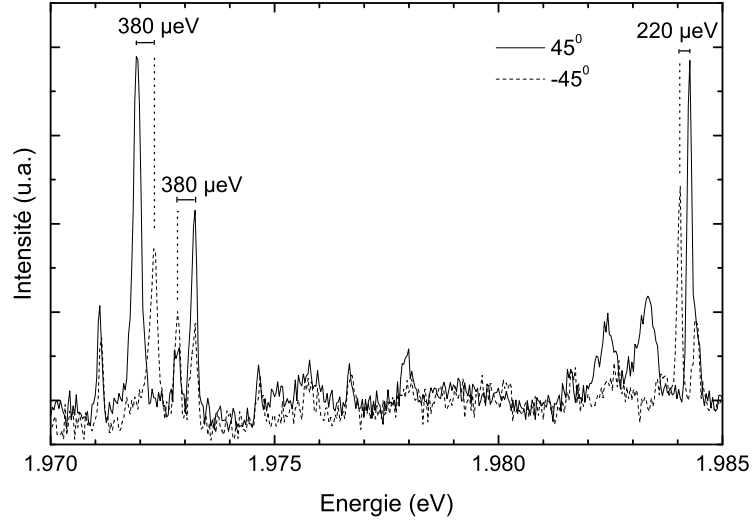


FIG. 3.5 – Spectres de PL de BQ CdTe/Zn_{0.7}Mg_{0.3}Te dans deux directions de polarisation linéaire orthogonales (conditions d'excitation 488 nm et 500 W/cm²).

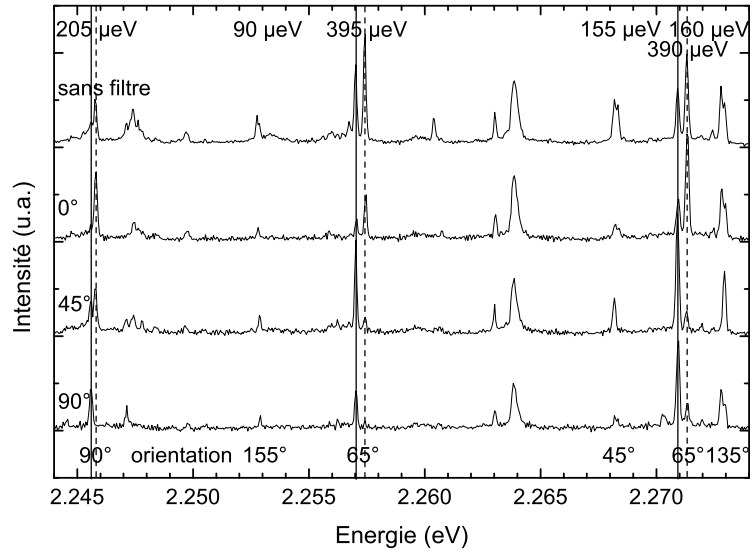


FIG. 3.6 – Spectres de PL de BQ CdTe/MgTe/Zn_{0.7}Mg_{0.3}Te en fonction de la direction de polarisation linéaire (conditions d'excitation 458 nm et 50 W/cm²).

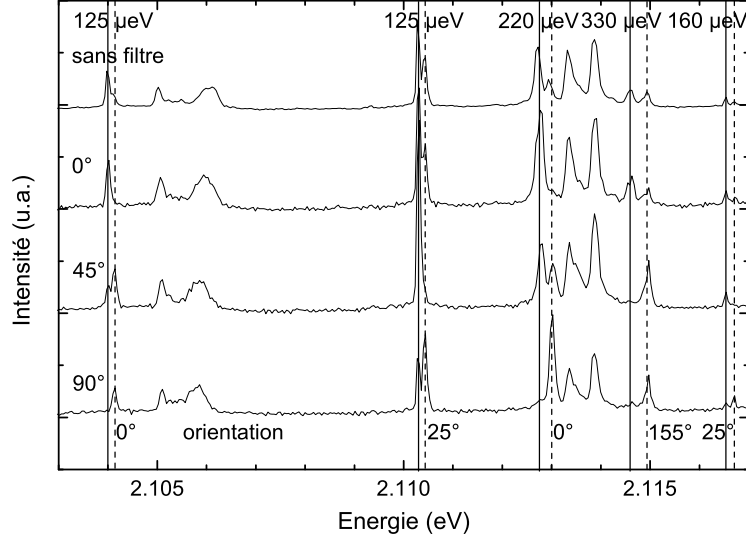


FIG. 3.7 – Spectres de PL de BQ $\text{MgTe}/\text{CdTe}/\text{MgTe}/\text{Zn}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Te}$ en fonction de la direction de polarisation linéaire (conditions d'excitation 458 nm et 50 W/cm²).

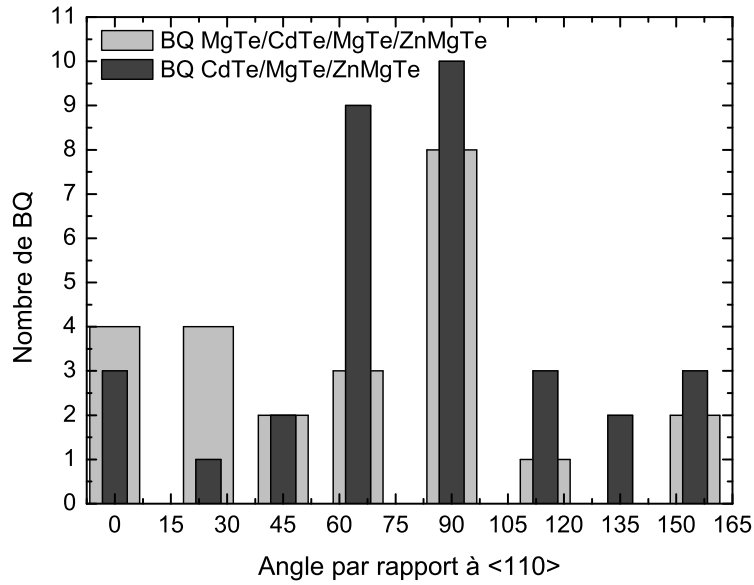


FIG. 3.8 – Statistique des directions de polarisation linéaire pour 33 BQ $\text{CdTe}/\text{MgTe}/\text{Zn}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Te}$ et 24 BQ $\text{MgTe}/\text{CdTe}/\text{MgTe}/\text{Zn}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Te}$.

BQ CdTe/MgTe/ZnMgTe Nous allons considérer maintenant les structures $\text{Zn}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Te}/\text{CdTe}/\text{MgTe}/\text{Zn}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Te}$ et $\text{Zn}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Te}/\text{MgTe}/\text{CdTe}/\text{MgTe}/\text{Zn}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Te}$, où les BQ de CdTe sont entourées respectivement par une ou deux couches fines de MgTe. Dans les deux cas, environ la moitié des BQ montre un dédoublement dû à l'asymétrie. L'énergie du dédoublement δ_2 varie de nouveau fortement, allant de la résolution spectrale à une valeur maximale de $500 \mu\text{eV}$ environ. Les figures 3.6 et 3.7 montrent des exemples de raies dédoublées en fonction de la polarisation pour chacune des structures. Il apparaît clairement que les BQ ne sont pas toutes alignées selon un axe commun. La non-existence d'une direction préférentielle nette, qui a été déjà suggérée par la figure 3.5 pour des boîtes $\text{CdTe}/\text{Zn}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Te}$, semble être maintenue si l'on insère des couches fines de MgTe en dessous et au dessus des boîtes. Pour avoir un meilleur aperçu sur les deux nouvelles structures, nous avons fait une statistique sur l'orientation des BQ en incluant aussi d'autres spectres que les figures montrées. Le résultat est représenté dans la figure 3.8 pour les deux structures. Si des BQ ont pu être trouvées pour pratiquement chaque angle, une légère orientation privilégiée selon 90° apparaît néanmoins.

BQ CdSe/ZnSe Dans les BQ CdSe, seul un très petit nombre de doublets a pu être identifié. Nous ne pouvons cependant pas en déduire avec certitude que les BQ asymétriques se font plus rares que dans les autres systèmes : en effet, le paragraphe 3.6 montrera que la grande majorité de raies observées provient de BQ chargées, c.-à-d. d'un recombinaison d'une paire électron – trou en présence d'un porteur supplémentaire dans la boîte. Il s'agit donc de trions [103], pour lesquels il n'y a pas de structure fine même dans une BQ asymétrique. Ce résultat, qui a été illustré par le passé pour des boîtes CdSe [97] de même que CdTe [104] et que nous allons retrouver dans le paragraphe 3.5, est dû au fait que le trion, dans son état fondamental, est un état singulet : pour un trion de charge négative X^- (positive X^+), les spins des deux électrons (trous) s'annulent, et le spin du trou (de l'électron) détermine le spin du trion. Comme il ne reste donc qu'un seul spin «effectif», il ne peut pas y avoir d'interaction d'échange pour le trion.

La figure 3.9a montre le spectre d'une BQ CdSe/ZnSe neutre que nous avons néanmoins pu trouver. La neutralité est démontrée sans ambiguïté dans ce cas, d'une part en raison du dédoublement des excitons brillants lié à l'asymétrie de la boîte (dont nous avons vérifié les polarisations linéaires), mais aussi parce qu'aucune des raies ne se décompose en plusieurs raies si un champ magnétique est appliqué à la boîte. Le champ a été orienté parallèlement au plan de la croissance, c.-à-d. en géométrie de Voigt. Comme nous expliquerons dans le paragraphe 3.6, cette géométrie permet de distinguer entre les trions et les excitons. De manière plus importante, le champ magnétique nous permet de déterminer la séparation δ_0 entre excitons brillants et noirs, ces derniers apparaissant faiblement à partir de 5 T. Pour cela, la position énergétique de l'exciton noir est déterminée pour chaque valeur du champ (en absolu (figure 3.9b), puis par rapport à l'exciton brillant (figure 3.9c)). Finalement, l'interpolation des points expérimentaux à champ nul (figure 3.9c) nous donne une valeur de $\delta_0 = 1.8 \text{ meV}$, ce qui est en excellent accord avec des résultats précédents [105].

Enfin nous devons faire un commentaire sur la position spectrale absolue des raies (figure 3.9b). Sur toutes les raies, nous observons un décalage régulier vers le rouge en augmentant le champ, ainsi que des fluctuations spectrales aléatoires. Concernant ces deux processus, les décalages de toutes les raies sont parfaitement corrélés. Le décalage vers le rouge est particulièrement étonnant, puisque qu'on attend plutôt un décalage vers le sens opposé en raison du diamagnétisme. Pourtant, nous avons répété cette mesure trois fois l'une dernière

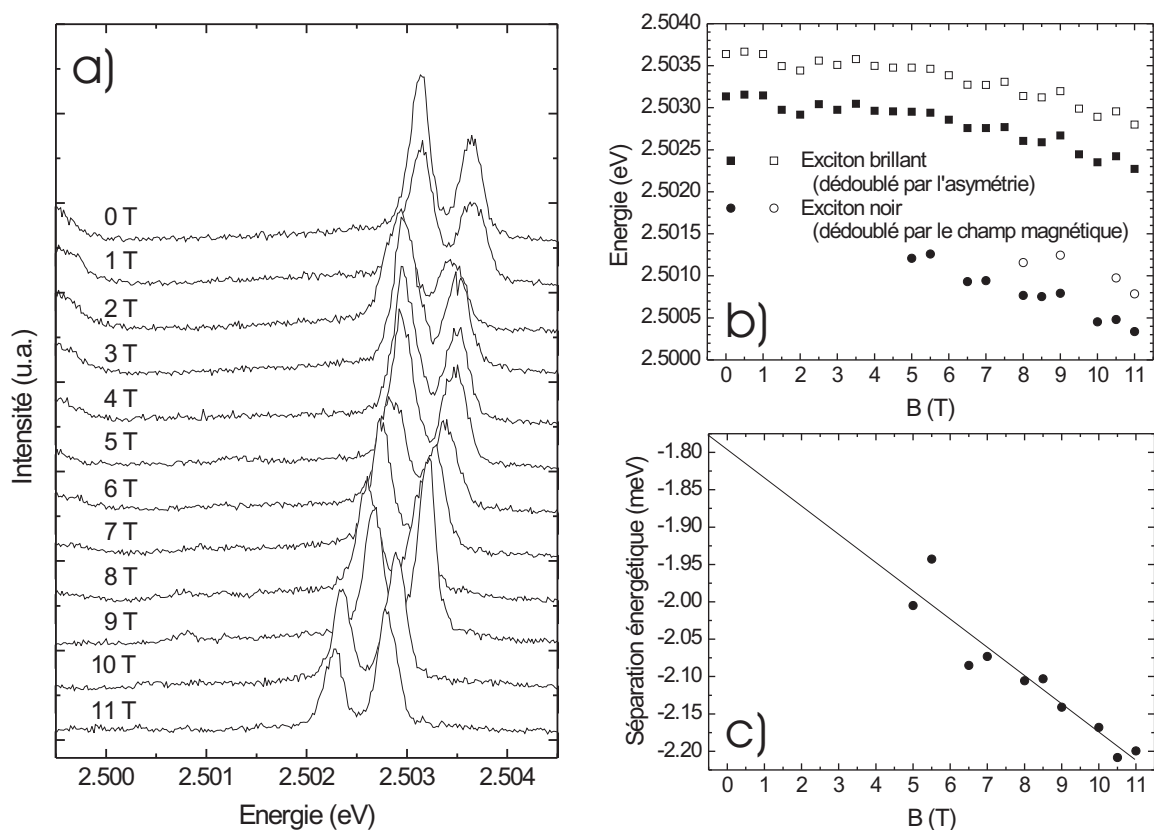


FIG. 3.9 – (a) Spectre d'une BQ CdSe/ZnSe en fonction du champ magnétique en configuration de Voigt sur un échantillon traité en mésas (excitation à 458 nm). (b) Energie des raies et (c) position énergétique de l'exciton noir par rapport à l'exciton brillant en fonction du champ magnétique.

l'autre et nous trouvons toujours un décalage vers le rouge. De manière intéressante, les positions spectrales à champ nul (donc les trois premiers points de mesure) se décalent aussi progressivement vers le rouge dans l'ordre de réalisation des expériences. En fait, nous constatons que les raies de cette BQ se sont constamment décalées pendant toute la journée (de 4.1 meV en tout!), et ce *indépendamment* du champ magnétique. Le décalage ne semblerait donc pas provenir de ce dernier. Nous ne pouvons pas dire si un décalage important à longue durée est une propriété typique de nos boîtes ou une propriété particulière de la boîte étudiée, puisque nous n'avons pas observé suffisamment d'autres raies sous les mêmes conditions expérimentales avec une durée aussi longue. Néanmoins nous pouvons faire quelques remarques sur l'origine probable de ce décalage. Comme nous allons voir dans le paragraphe 4.3, un décalage vers le rouge pourrait être lié à un réchauffement de l'échantillon. Nous pouvons exclure cette hypothèse puisqu'une augmentation significative de la température mesurée n'a pas pu être constatée. En effet, l'augmentation aurait dû être importante puisque la bande interdite ne dépend que de peu de la température aux alentours de 4 K; en conséquence, le décalage totale de 4.1 meV observé sur les raies correspondrait à un réchauffement énorme de l'échantillon de 56 K, ce qui peut être définitivement exclu. De plus, des décalages réguliers vers le bleu ont aussi été observés sur d'autres raies du même échantillon (nous allons voir un exemple dans le paragraphe 3.6), ce qui ne peut être

expliqué par un réchauffement. Nous remarquons que les décalages réguliers concernent toutes les raies à la fois, en analogie avec les fluctuations spectrales aléatoires. Même si l'origine des décalages n'est pas encore clairement établi, nous avons donc tendance à l'attribuer au même phénomène physique qui est aussi responsable des fluctuations spectrales, et qui, quant à lui, est bien connu, comme nous allons voir dans le prochain paragraphe.

3.3 Fluctuations spectrales

Rappels théoriques Les structures semiconductrices fabriquées par épitaxie sont généralement caractérisées par des dopages non intentionnels qui conduisent à la présence de défauts chargés dans ces structures. Dans des échantillons tellurures fabriqués dans notre laboratoire, la densité du dopage résiduel a été estimée [106] à 10^{15} cm^{-2} , d'où on peut déduire une distance moyenne de 10^{-5} cm entre deux défauts chargés. Cette valeur correspond à la distance moyenne entre deux BQ qu'on obtient avec leur densité surfacique attendue [38] de 10^{10} cm^{-2} . Ainsi une BQ donnée a dans son voisinage un certain nombre de défauts chargés et subit un champ électrique qui peut facilement atteindre quelques dizaines de kV/cm^2 . A titre d'exemple, trois charges élémentaires à une distance de 10 nm de la BQ induisent un champ moyen de 45 kV/cm^2 [107]. Si maintenant le semiconducteur est excité optiquement, les porteurs photocréés neutralisent les défauts de manière aléatoire, ce qui mène à des fluctuations aléatoires du champ électrique que subit la BQ. D'autres porteurs photocréés se recombinent dans la boîte, donnant lieu à une raie d'émission dans le spectre dont la position spectrale varie en fonction du temps en raison du champ fluctuant.

L'échelle de temps de ces fluctuations correspond au temps τ_{trap} qu'un porteur reste piégé dans un défaut, donné par [108] :

$$\tau_{\text{trap}} = \tau_{\text{ph}} e^{\frac{E_{\text{ph}}}{kT}} \quad (3.2)$$

τ_{ph} est le temps typique de diffusion par phonons de la matrice autour du défaut et E_{ph} représente la profondeur du piège. A basse température, τ_{trap} peut facilement être l'ordre de quelques (dizaines de) secondes, même pour des profondeurs de potentiel de quelques meV seulement [109].

Quelques résultats expérimentaux précédents Nous devons distinguer entre deux échelles de temps différentes en parlant de fluctuations spectrales de raies : premièrement, presque la totalité des auteurs observent des largeurs de raies typiques de quelques centaines de μeV , ce qui est deux ordres de grandeur au-dessus de ce que l'on attend selon la relation d'incertitude de Heisenberg avec le temps de vie. Vraisemblablement, la raison en est des fluctuations qui ne sont pas résolues en temps, d'autant plus que les temps d'acquisitions en $\mu\text{-PL}$ sont normalement supérieurs à la seconde. Deuxièmement, comme nous venons de voir, des fluctuations spectrales peuvent se produire à l'échelle de la seconde, ce qui a été observé aussi par certains auteurs. Nous en donnons quelques exemples.

Les fluctuations de raies ont été observées en premier sur des nanocristaux semiconducteurs [110], avant d'être découvertes sur des BQ CdSe par plusieurs groupes en 2000 [107, 109]. Avec une excitation soit optique [109], soit par faisceau d'électrons [107], il a pu être établi que l'amplitude des fluctuations croît avec la densité d'excitation. Cette tendance a pu être confirmée sur des BQ CdTe/ZnTe avec un dopage intentionnel faites dans notre laboratoire [29]. Elle peut s'expliquer par le fait que la probabilité pour que des

porteurs se piègent dans les défauts chargés aux alentours des BQ augmente avec la densité d'excitation.

De plus, on a pu établir sur des BQ de CdSe [109] et de CdTe [104, 111] une corrélation entre le décalage spectral et l'intensité intégrée d'une raie de luminescence fluctuante dans le temps. Un décalage vers le rouge d'une raie excitonique est accompagné d'une chute de son intensité. En effet, un champ électrique induit par des charges à proximité de la BQ a deux conséquences : d'une part, il sépare spatialement le trou de l'électron de façon à réduire le recouvrement de leurs fonctions d'onde et donc la force oscillateur, et d'autre part, il décale l'émission de la BQ vers le rouge en raison de l'effet Stark. Notons que pour des raies de trions provenant de BQ chargées, la tendance inverse a pu être observée [104, 111], c.-à-d. une chute d'intensité du trion accompagnée d'un décalage vers le *bleu* de l'exciton. Effectivement, si un porteur choisit de se piéger dans un défaut plutôt que dans une boîte, cette dernière reste neutre, conduisant à une raie excitonique plus forte, pendant que le champ électrique induit par le piège est neutralisé, donnant un décalage vers le bleu.

En raison de la nature aléatoire de la distribution spatiale des défauts ainsi que de leur peuplement par des porteurs, chaque BQ est exposée à des champs électriques locaux différents. De plus, le décalage observable sur une raie unique dépend de la taille de la BQ correspondante, qui varie de boîte en boîte. En conséquence, l'émission de chaque BQ subit ses propres fluctuations spectrales. Il en résulte une méthode expérimentale pour distinguer les raies et les attribuer aux différentes boîtes détectées : si les décalages de plusieurs raies dans le spectre sont corrélés, ils doivent alors venir de la même BQ. Cette méthode a été utilisée pour identifier des répliques de phonon LO [107], le biexciton [97, 104, 107, 111], ou encore le trion [97, 104, 111]. Dans les deux derniers cas, la raie correspondante peut fluctuer avec une amplitude différente que la raie de l'exciton, les champs locaux affectant éventuellement l'énergie de liaison : sur le biexciton par exemple, Besombes *et al.* voient une amplitude plus petite dans CdTe [104, 111], donc une diminution de son énergie de liaison avec le champ, pendant que Türeci *et al.* constatent une séparation spectrale exciton – biexciton constante dans CdSe [107], parlant en faveur d'une énergie de liaison in affectée. Sur le trion dans CdTe, on a pu même constater un abaissement de son énergie de liaison si grand que les sens de décalage du trion et de l'exciton n'étaient plus corrélés, mais anticorrélés [104, 111]. Pour le trion de même que pour le biexciton, l'abaissement des énergies de liaison est linéaire avec le champ et peut être compris ainsi : un champ électrique sépare l'électron du trou de sorte à réduire les termes d'attraction coulombienne, tandis que les termes de répulsion ne sont guère affectés. Ceci mène à une réduction nette de l'énergie de liaison de l'exciton, qui dépend des deux sortes de termes (voir aussi le paragraphe 3.5).

Notons à la fin qu'il existe une méthode expérimentale pour s'affranchir des fluctuations spectrales : l'excitation en résonance d'une BQ unique. En approchant le laser de la luminescence des boîtes, Kammerer *et al.* ont pu obtenir une réduction de la largeur des raies correspondantes [112]. Ceci peut être compris par la réduction du nombre de pièges chargés qui peuvent être neutralisés et qui contribuent ainsi à l'élargissement des raies.

Importance par rapport au projet Si les fluctuations spectrales n'affectent pas l'émission de photons uniques elle-même, elles sont extrêmement gênantes dans la plupart des applications des émetteurs à un photon dans le domaine de l'information quantique, puisqu'on y utilise l'interférence à deux photons [113]. La mécanique quantique prédit que si deux photons *identiques* se rejoignent aux deux faces opposées d'une lame séparatrice 50/50, ils doivent repartir dans la même direction. Le fait que les deux photons soient iden-

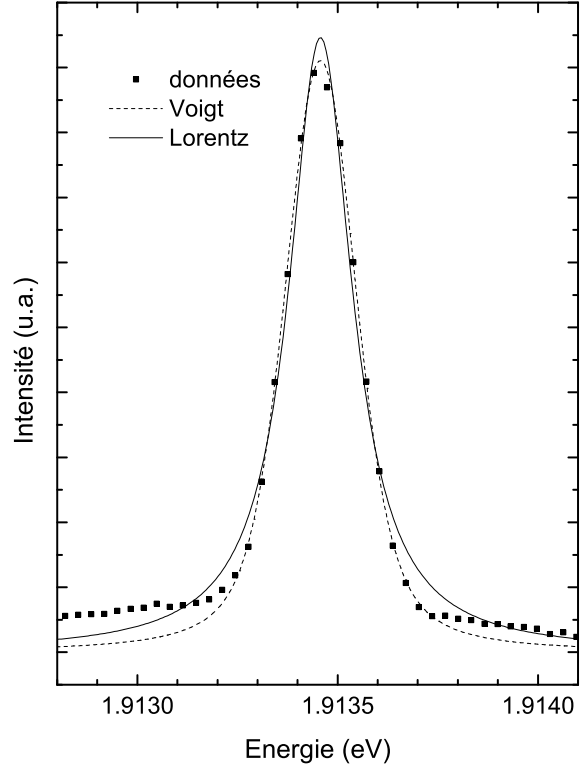


FIG. 3.10 –
Spectre de PL d'une BQ unique
 $\text{CdTe}/\text{Zn}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Te}$ et comparaison
d'un ajustement lorentzien avec un
ajustement Voigt (conditions d'excitation
488 nm et 500 W/cm^2 , temps
d'intégration : 10 s.)

tiques implique aussi qu'ils aient la même énergie. Or des champs électriques aléatoires peuvent changer considérablement l'énergie de chaque photon émis. Il est donc nécessaire de déterminer l'amplitude des fluctuations spectrales dues à ces champs et de la réduire pour que nos boîtes émettent de manière très monochromatique. D'autre part, si l'on veut mettre les boîtes dans une cavité, des fluctuations spectrales non négligeables devant la largeur du mode de cavité ont pour conséquence que certains photons ne sont plus bien accordés avec le mode de cavité, ce qui conduit finalement à une diminution de l'effet Purcell. Il ne sert donc à rien de fabriquer une cavité d'excellente qualité afin de réaliser un facteur Q très grand sans réduire les fluctuations spectrales de l'émetteur en conséquence, de manière à ce que sa largeur spectrale reste toujours inférieure à celle de la cavité.

Résultats sur nos boîtes La totalité de nos BQ présentent des largeurs spectrales supérieures à une valeur de quelques μeV que l'on attend selon la relation de Heisenberg avec un temps de vie typique de 200 à 400 ps. Même pour des doublés provenant de BQ asymétriques, pour lesquelles un élargissement de la raie dû à une énergie d'échange δ_2 de justesse en dessous de la résolution spectrale peut être exclu, les largeurs à mi-hauteur (FWHM) des raies restent toujours supérieures à $140 \mu\text{eV}$. En accord avec la plupart des résultats dans la littérature, nous constatons aussi des fluctuations spectrales à une échelle inférieure à une demi-seconde, qui était le temps d'acquisition minimum que nous avons utilisé. Ces fluctuations non résolues ont encore une autre conséquence importante sur la forme des raies : des ajustements précis d'une raie unique (figure 3.10) montrent qu'elle ne consiste en fait pas en une Lorentzienne, qui sous-estime systématiquement la FWHM de la raie et est trop large au niveau de son pied. Un ajustement Voigt, qui représente la convolution d'une Lorentzienne avec une Gaussienne, est mieux adapté, tenant compte de l'élargissement inhomogène de la raie introduit par les fluctuations spectrales. Outre que

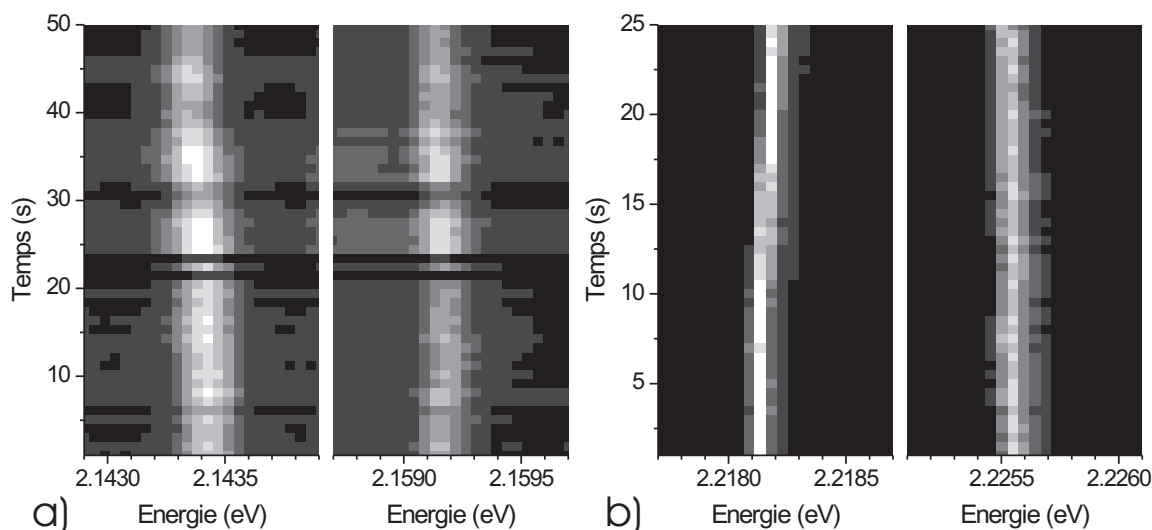


FIG. 3.11 – Evolution temporelle de l'énergie d'émission (a) de BQ CdTe/MgTe/ZnMgTe à 1.7 kW/cm^2 et (b) de BQ CdSe/ZnSe à 8.5 kW/cm^2 sur des échantillons masqués. Chaque graphe consiste en une série de 50 spectres de PL enregistrés successivement avec un temps d'intégration de (a) 1 s ou de (b) 0.5 s. (Longueur d'onde d'excitation pour tous les spectres de ce paragraphe : 458 nm.)

la Lorentzienne, dont la FWHM est donnée directement par la largeur homogène ω_L , un ajustement Voigt nous fournit deux largeurs caractéristiques, la largeur homogène ω_L de la Lorentzienne et la largeur inhomogène ω_G de la Gaussienne. A partir de ces grandeurs, la FWHM w finale de la fonction Voigt peut être calculée selon [114]

$$w = (w_G^5 + 2.69269 \cdot w_G^4 \omega_L + 2.42843 \cdot w_G^3 \omega_L^2 + 4.47163 \cdot w_G^2 \omega_L^3 + 0.07842 \cdot w_G \omega_L^4 + \omega_L^5)^{1/5} \quad (3.3)$$

Sous certaines conditions, que nous allons étudier par la suite, des fluctuations plus lentes ont pu être résolues, avec une résolution temporelle de 0.5 s ou d'une s. Pour le reste de ce paragraphe, nous considérons des fluctuations spectrales uniquement. Comme nous venons de voir, elles sont corrélées avec des variations de l'intensité, que nous n'avons cependant pas pu mesurer en raison de l'instabilité du cryostat. Si certains spectres en fonction du temps montrés par la suite comporteront des fluctuations de l'intensité, elles sont avant tout dues au positionnement de l'échantillon plus ou moins bon par rapport à la tache laser.

Nous avons étudié des échantillons de type masque et méso, puisque la technique employée pour améliorer la résolution spatiale est susceptible de générer des pièges et d'influencer les propriétés des fluctuations. Sur des échantillons masqués, quel que soit le système de matériaux, nous n'avons pas pu résoudre des fluctuations à l'échelle de la seconde pour des densités d'excitation raisonnablement faibles (domaine étudié : $\lesssim 1.7 \text{ kW/cm}^2$ pour les tellurures et $\lesssim 8.5 \text{ kW/cm}^2$ pour les sélénures). Des décalages à l'échelle de la minute, avec une vitesse de l'ordre de 0.1 meV/min, ont cependant pu être observés dans les deux systèmes de BQ. Dans la figure 3.11a par exemple, nous pouvons constater que la raie de gauche se décale vers le rouge en fonction du temps. Sans parler de champs électriques locaux, un tel décalage peut théoriquement provenir aussi d'un réchauffement de l'échantillon (voir paragraphe 4.3) par une densité d'excitation élevée ; cette hypothèse semble par contre

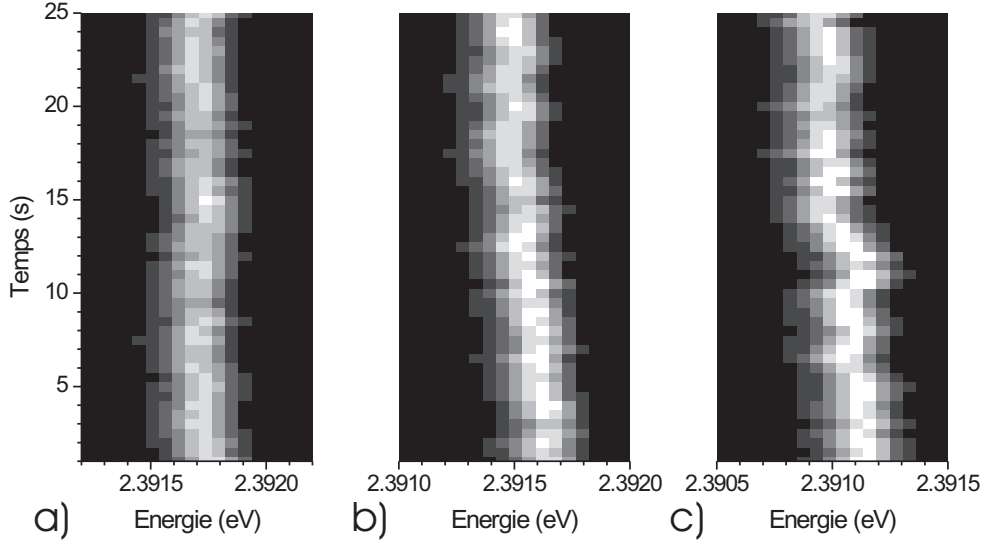


FIG. 3.12 – Evolution temporelle (résolution : 0.5 s) de l'énergie d'émission d'une BQ CdSe/ZnSe à (a) $P = 270 \text{ W/cm}^2$, (b) $3.2 P$ et (c) $10 P$ sur un échantillon traité en méso.

très peu probable, puisque d'autres raies dans le spectre qui ont été enregistrées en même temps ne présentent pas de décalage en fonction du temps (voir la raie de droite dans la figure 3.11a). D'autre part, comme le montre un autre exemple dans la figure 3.11b, ces décalages à long terme peuvent aussi être vers le bleu, pendant que d'autres raies acquises simultanément restent à la même énergie.

Les échantillons de séléniures traités en méso se sont avérés beaucoup plus susceptibles de présenter des fluctuations spectrales à l'échelle de la seconde. Elles se sont déjà fait remarquer dans la figure 3.9 du paragraphe précédent. Elles peuvent être observées à partir de $\sim 0.5 \text{ kW/cm}^2$ pour certaines raies. Comme exemple, regardons la figure 3.12 qui représente l'évolution de l'énergie d'émission d'une BQ à trois densités de puissance différentes. A basse puissance, l'énergie de la raie reste constante, tandis que pour les deux puissances plus fortes, deux types de variation peuvent être distingués : un décalage à long terme vers le rouge et des fluctuations réversibles à l'échelle de la seconde. Nous attribuons ces derniers aux champs électriques locaux et confirmons l'augmentation de l'amplitude avec la densité d'excitation observée par d'autres auteurs [29, 107, 109]. Le décalage vers le rouge, quant à lui, est cette fois-ci probablement lié à un réchauffement de l'échantillon, d'une part parce que les méso en sont plus susceptibles à de fortes puissances d'excitation, mais aussi parce qu'un décalage similaire à long terme est observé sur toutes les autres raies du spectre.

En considérant plusieurs raies provenant toutes du même type de méso sur le même échantillon, nous avons comparé l'amplitude des fluctuations à l'échelle de la seconde avec la largeur des raies, équivalente à l'amplitude des fluctuations que nous ne pouvons pas résoudre temporellement. L'évolution des énergies d'émission est représentée dans la figure 3.13 et la figure 3.14 montrent les amplitudes des raies observées. En couvrant une gamme très large de FWHM de raies, nous voyons qu'une tendance se dégage : plus la raie est large, plus les fluctuations spectrales sont importantes. Il semble donc que les deux effets

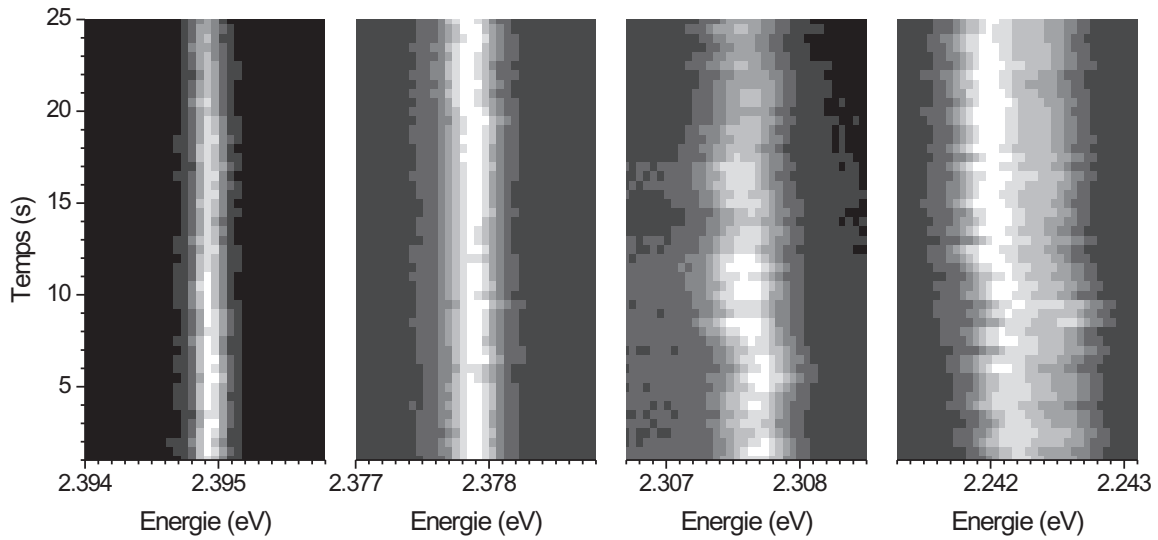


FIG. 3.13 – Evolution temporelle (résolution : 0.5 s) de l'énergie d'émission de 4 BQ CdSe/ZnSe de largeurs différentes à 1.7 kW/cm^2 sur un échantillon traité en mésas.

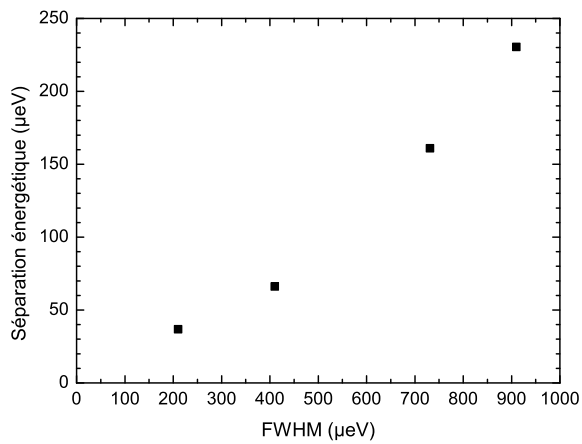


FIG. 3.14 – Amplitude des fluctuations spectrales des raies représentées dans la figure 3.13 en fonction de leur largeur.

ont effectivement la même origine, à savoir les champs électriques locaux. C'est simplement l'échelle des fluctuations qui change, liée selon la relation (3.2) à la profondeur des pièges chargés.

3.4 Clignotement et blanchissement

Rappels théoriques Dans le contexte des nanocristaux, le clignotement et le blanchissement sont des problèmes bien connus. Par blanchissement on entend la mort définitive de l'émetteur, tandis que le clignotement consiste en une succession de périodes dans lesquelles l'émetteur est soit noir, soit brillant. Ce dernier phénomène a été attribué à l'effet Auger [108] : en partant d'un nanocristal brillant, c.-à-d. d'un nanocristal qui contient un nombre égal d'électrons et de trous, il existe une faible probabilité pour qu'une charge élémentaire (l'électron ou le trou) s'échappe du cristal, soit thermiquement, soit par effet Auger. Ceci fait passer le nanocristal, qui est maintenant chargé positivement ou négativement, dans son état noir. Si des paires électron – trou photocréées rejoignent un tel nanocristal, l'effet Auger est particulièrement efficace : leur recombinaison est non-radiative, c.-à-d. l'énergie de recombinaison n'est pas convertie en un photon, mais transmise à la charge élémentaire excédentaire dans le cristal. Dans la plupart des cas, cette charge retombe ensuite dans son état initial, par exemple par émission de phonons. Tant que cette charge reste dans le nanocristal, celui-ci reste noir. Ainsi le nanocristal redevient brillant soit si le porteur de charge excédentaire s'en échappe, soit si une deuxième charge élémentaire de signe opposé rejoint le nanocristal et le neutralise.

Quelques résultats expérimentaux précédents Sur des BQ fabriquées par épitaxie, le clignotement ou même le blanchissement ne sont généralement pas observés. En effet, l'efficacité de l'effet Auger dépend sensiblement de la forme de potentiel : elle décroît fortement lors du passage d'une forme abrupte, réalisée par exemple pour des nanocristaux dans une matrice organique, à des formes plus lisses, qui sont le cas des BQ II-VI épitaxiées, en raison de processus tels que l'interdiffusion. Seule une équipe de recherche parle de clignotement et de blanchissement sur des BQ II-VI [115], les deux effets étant dépendants de la température et non de la puissance d'excitation. Les auteurs en déduisent que l'échappement d'une charge élémentaire initiant l'état noir se fait thermiquement, en raison de la faible profondeur des minima de potentiel que représentent leurs boîtes de $\text{Cd}_{0.09}\text{Zn}_{0.91}\text{Se}/\text{ZnSe}$.

Importance par rapport au projet Pour un émetteur à un photon fiable, le blanchissement est bien entendu un effet qui n'est pas acceptable. Le clignotement, bien qu'effet réversible, n'est pas non plus souhaité, puisqu'il affecte le rendement de l'émetteur, dans lequel idéalement chaque paire électron – trou doit être convertie en photon par recombinaison radiative. Le fait que le clignotement et le blanchissement ne sont généralement pas observés sur des BQ épitaxiées peut être considéré comme un grand avantage de ces structures par rapport à d'autres candidats pour l'émission à un photon, tels que les nanocristaux [51] ou les molécules organiques [116].

Résultats sur nos boîtes Nous avons constaté qu'un petit nombre de raies (quelques pour cent des raies étudiées) disparaît après un certain temps d'excitation (sans changer les conditions expérimentales), pouvant aller de quelques secondes à quelques journées d'expériences. La plupart de ces cas ont été observés sur des échantillons de BQ CdSe/ZnSe

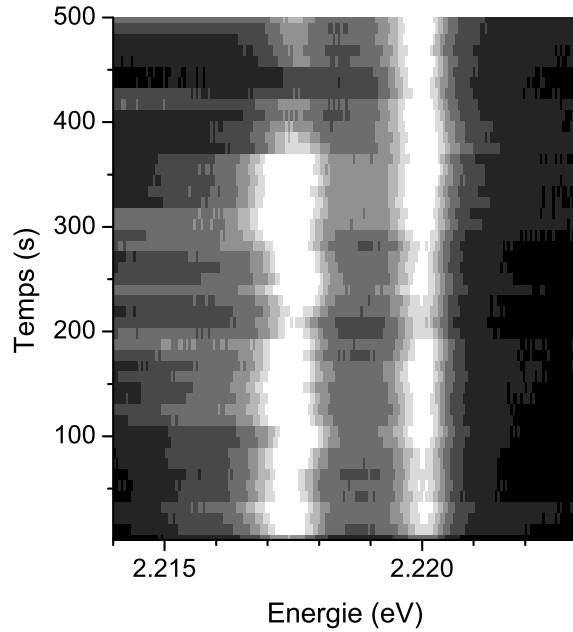


FIG. 3.15 –
Evolution temporelle (résolution :
10 s) de l'énergie d'émission de BQ
CdSe/ZnSe à 0.5 kW/cm^2 sur un
échantillon traité en mésas.

processés en mésas, seul un cas sur un échantillon masqué de tellurures. Il faut souligner que la disparition de raies n'est pas forcément analogue à un blanchissement de la BQ correspondante : comme nous avons déjà mentionné dans le paragraphe 3.2, la grande majorité des raies de nos BQ CdSe proviennent de trions. Il suffit que la BQ se décharge pour que sa raie d'émission se décale de plusieurs nanomètres et devienne ainsi celle d'un exciton. Si la densité de raies est telle que l'émission de plusieurs BQ est détectée sur la même plage d'acquisition (ce qui est généralement le cas), ou si l'émission de la BQ déchargée se trouve en dehors de la plage d'acquisition, l'expérimentateur n'identifiera pas forcément la nouvelle émission excitonique et pensera que sa BQ a blanchi.

Regardons à titre d'exemple la figure 3.15 qui montre l'émission de deux BQ en fonction du temps. Les premières 370 s sont marquées par de fortes fluctuations spectrales de la raie à basse énergie. Ensuite, elle perd rapidement en intensité, pendant que la raie à haute énergie continue à émettre avec une intensité inchangée. Après être totalement éteinte vers 440 s, la raie regagne de nouveau en intensité en approchant les 500 s. Comme ces spectres proviennent d'un méso d'un diamètre de 50 nm seulement, ce qui est bien inférieur à la tache excitatrice du laser, nous pouvons définitivement exclure que la disparition de la raie à basse énergie soit liée à un déplacement du méso par rapport à la tache laser. Au cours de la même journée, beaucoup d'autres disparitions et réapparitions de cette raie, également à l'échelle de plusieurs minutes et en partie sous des conditions expérimentales identiques, ont pu être observées.

3.5 Biexciton

Rappels théoriques Considérons une BQ remplie de i paires électron – trou dans son état fondamental qui émet un photon, de manière à ne contenir que $i - 1$ paires après l'émission :

$$|i\rangle \longrightarrow |i - 1\rangle + h\nu_i \quad (3.4)$$

Pour chaque i , l'énergie d'émission du photon $h\nu_i$ est différente. Ceci est évident si les recombinaisons se font à partir de niveaux électroniques différents pour les électrons et les

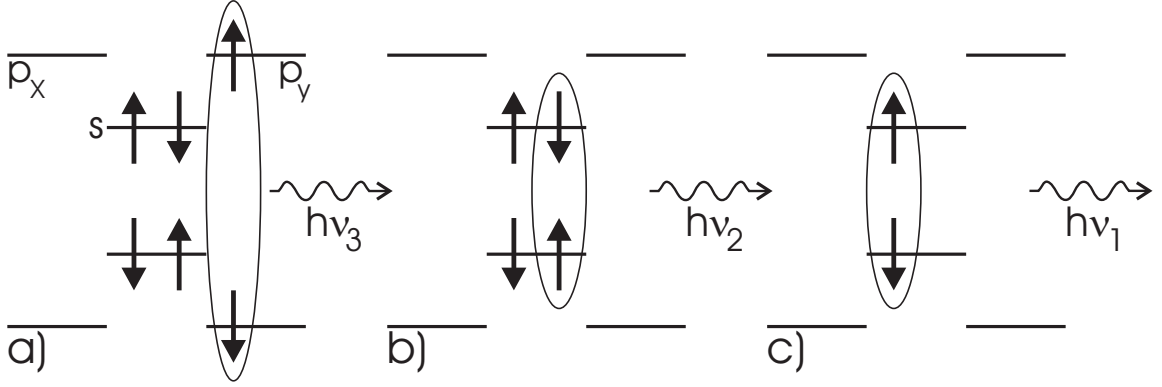
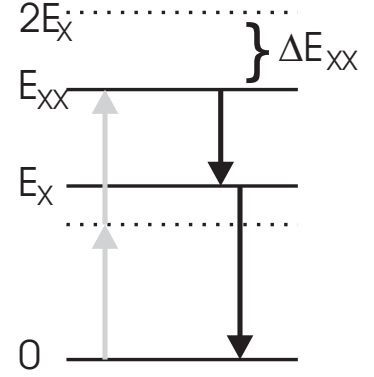


FIG. 3.16 – Répartition de (a) 3, (b) 2 et (c) 1 paires électron – trou sur les niveaux d'énergie de l'électron et du trou dans une BQ à symétrie cylindrique. Seules les répartitions correspondant à un état fondamental sont représentées.

FIG. 3.17 –

Niveaux d'énergie d'une BQ (symétrique) occupée de 0, 1 ou 2 excitons pour le cas d'un biexciton liant ($\Delta E_{XX} < 0$). Les flèches noires représentent les transitions optiques en émission, les flèches grises la création du biexciton par absorption à deux photons.



trous dans la BQ, par exemple si l'on passe de $i = 3$ à 2 (figures 3.16a et b), mais est également valable si l'on ne considère que les recombinaisons à partir des mêmes niveaux, en raison de l'interaction coulombienne. Par la suite, nous nous limitons aux états fondamentaux pour l'électron et le trou, en comparant $i = 2$ et 1 (figures 3.16b et c), donnant lieu à l'émission de l'exciton et du biexciton, respectivement. L'énergie de l'exciton est donnée par la somme des énergies cinétiques de l'électron et du trou et de leur interaction attractive qui se traduit par un signe négatif :

$$E_X = E_e + E_h - V_{eh} \quad (3.5)$$

L'énergie du biexciton n'est pas simplement deux fois l'énergie d'un exciton, en raison de l'interaction coulombienne entre les deux excitons [117] :

$$E_{XX} = 2E_X + V_{ee} + V_{hh} - 2V_{eh} \quad (3.6)$$

Selon le cas si les termes répulsifs (entre charges élémentaires de même signe) ou les termes attractifs (entre charges de signe opposé) dominent dans l'équation (3.6), la transition du biexciton peut se trouver plus haut ou plus bas en énergie que celle de l'exciton. Sur des BQ de InAs/GaAs, les deux possibilités sont effectivement observées [118]. Sur les BQ II-VI cependant, seuls des biexcitons liants sont observés, pour lesquels l'émission se situe plus bas en énergie que celle de l'exciton. Cette situation est représentée dans la figure 3.17.

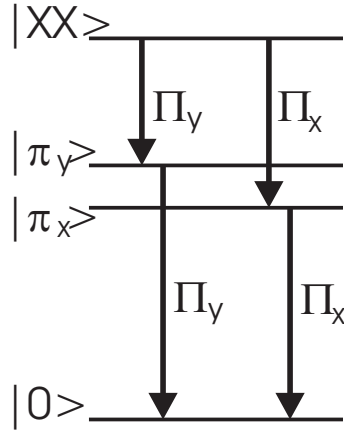


FIG. 3.18 –
Niveaux d'énergie d'une BQ asymétrique occupée par 0, 1 ou 2 excitons. Les transitions optiques et leur polarisation pour passer d'un niveau à l'autre sont aussi représentées.

Les énergies de liaison ΔE_{XX} ne varient que faiblement de boîte en boîte et se trouvent typiquement aux alentours de 13 meV pour les BQ CdTe/ZnTe [104] et de 22 meV pour les BQ CdSe/ZnSe [119]. Ces valeurs sont bien supérieures aux énergies de liaison du massif (par exemple 5 meV pour CdSe).

Nous avons déjà mentionné dans le paragraphe 3.2 que le biexciton d'une BQ asymétrique est également dédoublé, avec l'ordre d'apparition des composantes du doublet inversé par rapport à l'exciton si on varie la direction de polarisation linéaire détectée. Comme nous allons utiliser ce fait pour identifier des paires exciton – biexciton, nous voulons en donner la preuve. En deuxième quantification, les états brillants de l'exciton $|\pm 1\rangle$ s'écrivent

$$\begin{aligned} | + 1 \rangle &= c_{\downarrow}^{\dagger} h_{\uparrow}^{\dagger} |0\rangle \\ | - 1 \rangle &= c_{\uparrow}^{\dagger} h_{\downarrow}^{\dagger} |0\rangle \quad , \end{aligned}$$

où c_s^{\dagger} (h_s^{\dagger}) est l'opérateur de création de l'électron (du trou) de spin s et $|0\rangle$ désigne la boîte vide. Avec les mêmes notations, on peut définir les opérateurs de création de l'exciton dans les états $|\pi_x\rangle$ ou $|\pi_y\rangle$ de polarisation linéaire Π_x ou Π_y dans une BQ asymétrique comme :

$$\begin{aligned} \pi_x^+ &= \frac{1}{\sqrt{2}}(c_{\downarrow}^{\dagger} h_{\uparrow}^{\dagger} + c_{\uparrow}^{\dagger} h_{\downarrow}^{\dagger}) \\ \pi_y^+ &= \frac{i}{\sqrt{2}}(c_{\downarrow}^{\dagger} h_{\uparrow}^{\dagger} - c_{\uparrow}^{\dagger} h_{\downarrow}^{\dagger}) \end{aligned}$$

On peut alors montrer que seule la double application de l'opérateur π_x^+ (ou la double application de π_y^+) à l'état $|0\rangle$ peut conduire à la formation du biexciton, donné par :

$$|XX\rangle = c_{\uparrow}^{\dagger} c_{\downarrow}^{\dagger} h_{\uparrow}^{\dagger} h_{\downarrow}^{\dagger} |0\rangle$$

Ainsi nous pouvons justifier la figure 3.18, qui représente schématiquement les transitions optiques qui se font à partir du biexciton. Deux canaux sont possibles pour passer à l'état $|0\rangle$ de la BQ vide. On peut passer soit par l'état excitonique $|\pi_x\rangle$ sous l'émission de deux photons de polarisation Π_x , soit par l'état $|\pi_y\rangle$ sous l'émission de deux photons de polarisation Π_y . L'inversion de l'ordre d'apparition des composantes du doublet lorsqu'on compare les doublets de l'exciton et du biexciton peut alors être comprise ainsi : si l'on ne détecte par exemple que la polarisation Π_x , ce sont la composante à haute énergie du biexciton et la composante à basse énergie de l'exciton qui apparaissent en même temps.

Quelques résultats expérimentaux précédents La façon la plus directe pour mettre en évidence le biexciton est d'acquérir un spectre d'une BQ unique excitée avec une puissance telle qu'il existe une certaine probabilité pour que la BQ soit occupée par deux excitons. Dans une certaine gamme de puissance, en excitation continue [87] ou pulsée [55], la boîte contient parfois un, parfois deux excitons, de manière à faire apparaître l'exciton ensemble avec le biexciton dans le spectre. La distance spectrale entre ces deux raies indique l'énergie de liaison du biexciton.

Le biexciton peut être créé directement par absorption résonante à deux photons, ce qui a été fait sur un ensemble de boîtes CdSe [119]. Selon la figure 3.17, les photons du laser ont exactement la moitié de l'énergie E_{XX} du biexciton. L'énergie du laser se situe alors à mi-chemin entre les énergies de transition de l'exciton et du biexciton.

Importance par rapport au projet En détectant simultanément le biexciton et l'exciton, nous n'avons plus à faire à un émetteur à un photon, mais plutôt à deux émetteurs indépendants [54]. Le biexciton représente donc une limite fondamentale des boîtes utilisées en tant qu'émetteurs à un photon, même pour la cryptographie quantique avec ces exigences «modestes» : l'énergie de liaison du biexciton (en tant que raie multiexcitonique qui est la plus proche de celle de l'exciton) définit une température limite au delà de laquelle une BQ n'est plus un émetteur à un photon. Ceci provient du fait que la largeur des raies d'émission de la BQ croît avec la température (voir paragraphe 4.1), de façon que les raies de l'exciton et du biexciton finissent par se chevaucher à partir de la température limite. Certes, il y a des astuces pour surmonter cette limite : d'une part, la recombinaison des deux excitons formant un biexciton dans son état fondamental génère deux photons de polarisations opposées (σ^+ et σ^-) dans une BQ symétrique. Outre qu'à la production de paires de photons intriqués, cette propriété peut être utilisée pour séparer par des filtres polariseurs l'exciton du biexciton même si les deux raies se superposent spectralement [102]. D'autre part, si une BQ est excitée en résonance avec l'un de ses niveaux discrets, la présence d'un exciton dans la boîte après l'absorption d'un premier photon décale la résonance d'absorption par interaction coulombienne, de façon à réduire la probabilité qu'un biexciton soit formé par absorption d'un deuxième photon [120]. Toutes ces approches demandent cependant des exigences importantes au dispositif expérimental et à l'échantillon et ne sont guère adaptées à une réalisation simple et peu coûteuse d'un émetteur à un photon. Il est donc préférable de séparer les raies excitonique et biexcitonique. L'identification du biexciton permet alors de choisir des systèmes de matériaux dans lesquels cette séparation est possible jusqu'à de très hautes températures (idéalement la température ambiante).

Il faut cependant souligner que le biexciton en lui-même, de même que n'importe quelle raie multiexcitonique, représente un émetteur à un photon, de manière analogue à l'exciton. Ceci a été démontré pour un biexciton d'une BQ InAs/GaAs par une expérience d'auto-corrélation [121], montrant du dégroupement de photons (fonction de corrélation (2.1) $g^{(2)}(s) < 1$) autour de $s = 0^2$.

Le biexciton a encore une autre importance par rapport à notre projet : il peut être important de contrôler avec une très grande précision les moments auxquels les photons uniques sont émis, par exemple dans le cas d'interférence à deux photons. Si une BQ, en

²De manière intéressante, le spectre d'auto-corrélation montrait aussi du groupement ($g^{(2)}(s) > 1$) pour des faibles puissances excitations. Ceci traduit le fait que lorsque la boîte est «normalement» peuplée par moins d'un exciton, la détection d'un biexciton est plus probable si un autre biexciton est détecté juste avant ou juste après que dans le cas général. Le premier des deux biexcitons sert en quelque sorte comme sonde pour détecter les moments «rares» dans lesquels la BQ est «exceptionnellement» peuplée par deux excitons.

tant qu'émetteur à un photon, est excitée de façon non résonante, les processus et les temps de relaxation des excitons qui se piègent dans la BQ sont différents pour chaque exciton. Par conséquent, le temps entre la création de l'exciton par le laser et l'émission du photon unique par la boîte varie de photon à photon. Pour obtenir des temps d'émission bien définis et bien contrôlés pour tous les photons uniques, il faut exciter la BQ de manière résonante. On peut penser à pomper directement en résonance avec l'état fondamental d'un exciton dans la boîte, ce qui n'est guère réalisable puisque les énergies du laser de pompe et des photons émis seraient exactement les mêmes. Une meilleure possibilité consiste en l'absorption à deux photons, semblable à ce qui a été fait dans la référence [119], sauf que cette fois-ci l'expérience doit être faite sur une BQ unique. Ainsi, l'état initial d'un cycle de pompage (le biexciton) est bien défini, et l'exciton peut être obtenu sans qu'un quelconque mécanisme de relaxation, susceptible d'introduire un retardement, intervienne. De plus, en raison de la séparation spectrale exciton – biexciton, l'énergie du laser n'est plus confondue avec celle des photons uniques. Cette expérience est effectivement prévue au sein de notre laboratoire, d'où l'importance d'identifier des paires exciton – biexciton et de déterminer l'énergie de liaison de ce dernier.

Résultats sur nos boîtes Sur deux exemples, une BQ CdTe/MgTe/Zn_{0.7}Mg_{0.3}Te et une BQ CdSe/ZnSe, nous voulons identifier le biexciton dans le spectre de PL de nos échantillons.

Identification du biexciton Regardons à ce propos les spectres tracés dans la figure 3.19 pour différentes puissances d'excitation. En raison de la normalisation des spectres par rapport à la puissance du laser, une raie qui croît linéairement avec la puissance apparaît toujours avec la même intensité. Les intensités intégrées des raies X et XX, déterminées à partir de ces spectres, sont représentées dans la figure 3.20 en fonction de la puissance d'excitation. En raison de la croissance linéaire des raies X, nous l'attribuons à des excitons. Notons que pour la BQ de CdSe, un léger comportement sous-linéaire apparaît pour les puissances les plus fortes. Une telle saturation est effectivement attendue à partir d'une certaine puissance [43] et indique que la BQ commence à atteindre la probabilité maximale d'être occupée par un exciton. Pour des puissances encore plus hautes, on observe souvent que l'intensité de l'exciton redécroît [87,88], lorsque la BQ est peuplée en moyenne par plus d'un exciton.

Les raies XX n'apparaissent dans la figure 3.19 que pour des puissances d'excitation élevées. Selon la figure 3.20, leur croissance est clairement surlinéaire : quadratique pour la BQ CdTe et proche de quadratique, avec une pente de 1.6, pour la BQ CdSe. Nous attribuons les raies XX à des biexcitons. Comme ces transitions résultent de la présence de *deux* excitons dans la boîte, il est attendu que leur croissance soit quadratique. En ce qui concerne la valeur légèrement plus faible de 1.6, nous voulons noter que dans la littérature, d'autres pentes inférieures à 2 ont été trouvées sur des biexcitons également [122], atteignant une valeur de 1.2 seulement [107].

Les raies X et XX des deux BQ dans la figure 3.19 sont faiblement dédoublées en raison de l'asymétrie. L'analyse de la polarisation de ces doublets nous donne une autre possibilité pour mettre en évidence la présence de paires exciton – biexciton dans les spectres. A ce propos, la figure 3.21 montre l'émission des BQ détectée à travers un polariseur linéaire orienté suivant deux directions perpendiculaires. L'angle est toujours pris par rapport à l'axe cristallographique $\langle 110 \rangle$. Comme attendu, nous constatons que pour le biexciton, l'ordre d'apparition des composantes du doublet est inversé par rapport à l'exciton.

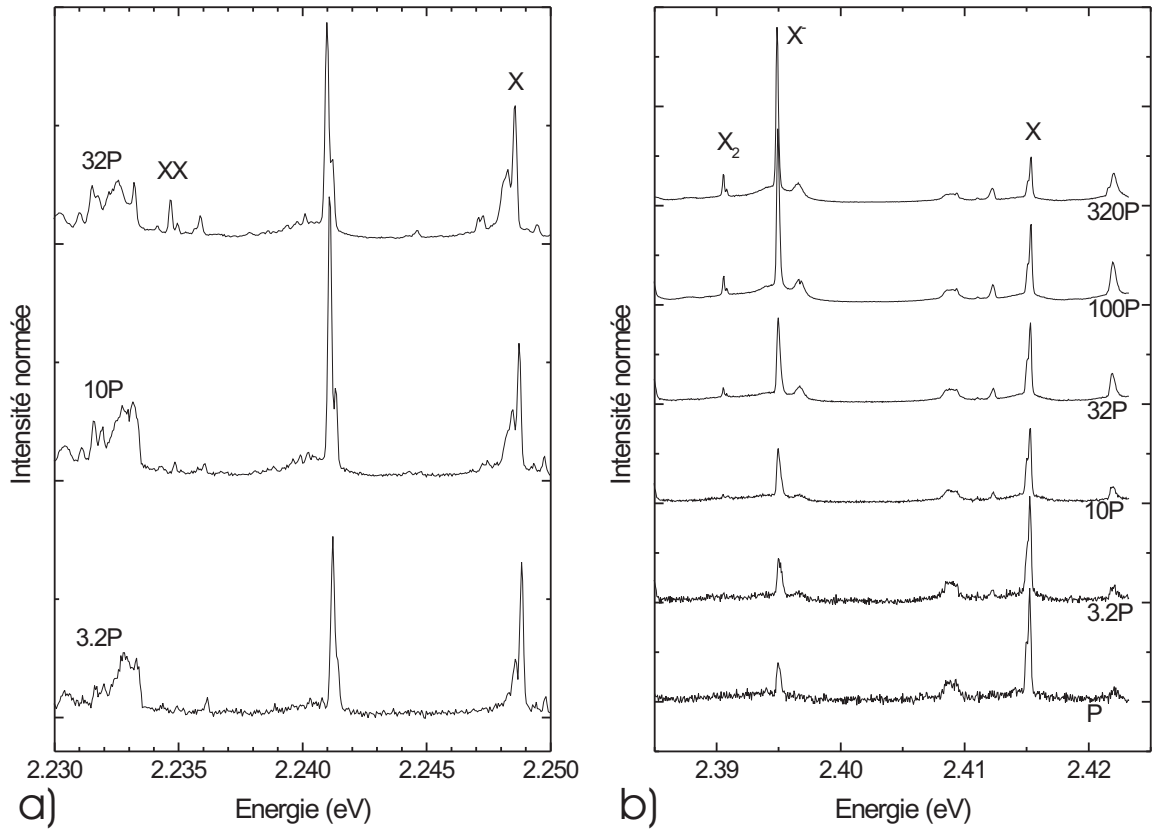


FIG. 3.19 – Spectres de PL pour différentes puissances d'excitation (a) d'une BQ CdTe/MgTe/ZnMgTe et (b) d'une BQ CdSe/ZnSe. Les spectres sont normalisés par rapport à la puissance d'excitation (conditions d'excitation : $P = 50 \text{ W/cm}^2$ et 458 nm pour (a) et $P = 5 \text{ W/cm}^2$ et 476 nm pour (b)).

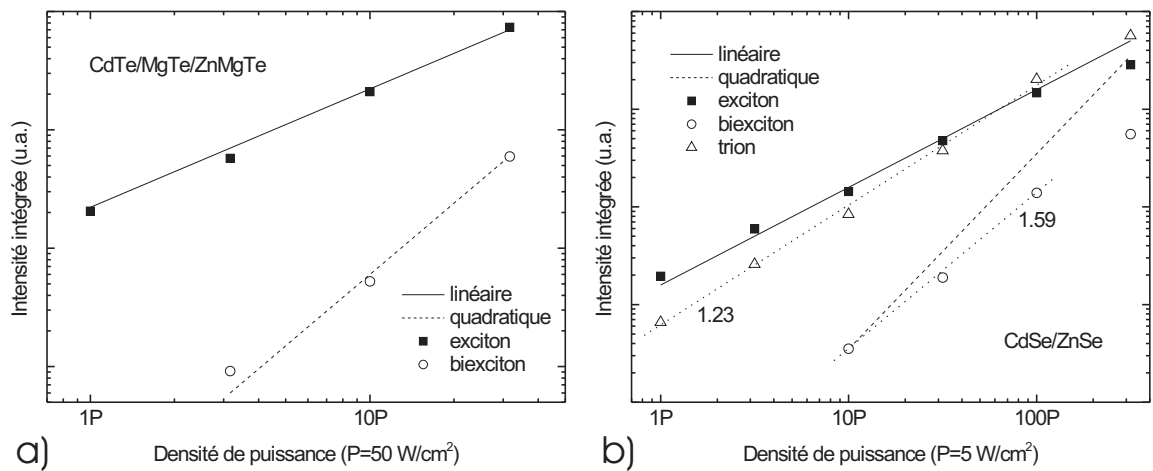


FIG. 3.20 – Intensité intégrée des raies X et XX de la figure 3.19 en fonction de la puissance d'excitation (en unités de $P = 50 \text{ W/cm}^2$ pour (a) et de 5 W/cm^2 pour (b)).

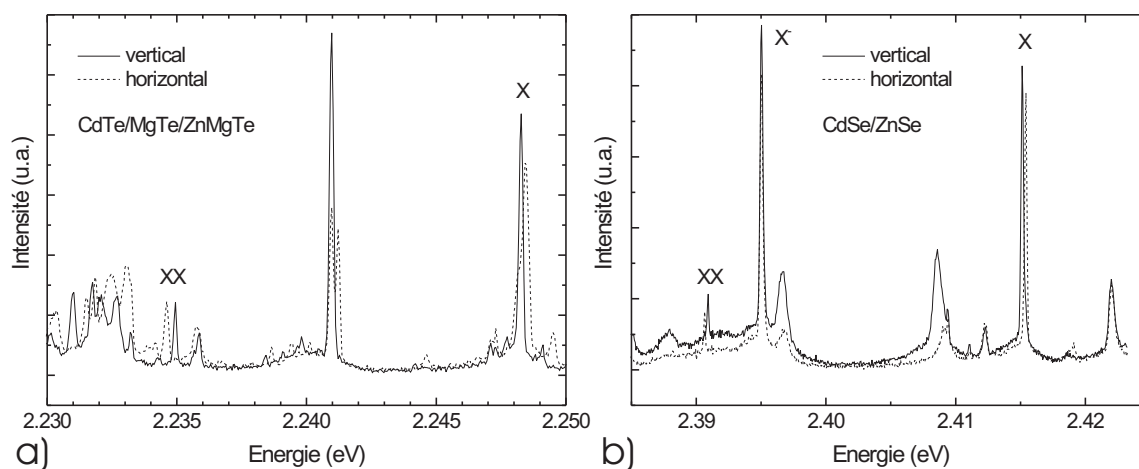


FIG. 3.21 – Spectres de la figure 3.19 dans deux directions de polarisation linéaire orthogonales (à 1.7 kW/cm^2 pour (a) et 0.5 kW/cm^2 pour (b)).

Nous voulons également utiliser les fluctuations spectrales pour prouver que les paires de raies X et XX proviennent des mêmes BQ. L'évolution en temps de ces raies est représentée dans la figure 3.22. Nous devons constater que toutes les raies marquées par X et XX ne présentent pas de fluctuations spectrales à l'échelle de la minute. Si ce résultat est compatible avec l'hypothèse qu'une paire X – XX est émise par la même BQ, une mise en évidence non ambiguë nécessiterait la présence de fluctuations spectrales. Néanmoins nous avons trouvé d'autres raies dans les spectres qui fluctuent spectralement et que nous pouvons en conséquence attribuer sans ambiguïté à d'autres BQ. Deux exemples en sont également présentés dans la figure 3.22. Ainsi nous voyons, en particulier pour la BQ CdSe, que la raie nommée BQ2, très proche de la raie XX, ne peut pas être le biexciton correspondant à l'exciton X.

Pour résumer, nous avons employé plusieurs méthodes expérimentales pour mettre en évidence l'existence de paires exciton – biexciton dans nos échantillons. Les énergies de liaison ΔE_{XX} trouvées sur les deux exemples présentés sont donc de $13.6 \text{ meV} = 3.4 \text{ nm}$ pour le système CdTe/MgTe/ZnMgTe et de $24.6 \text{ meV} = 5.3 \text{ nm}$ pour le système CdSe/ZnSe. Quant au premier système, l'énergie de liaison n'est donc pas modifiée par la présence du Mg, puisque nous retrouvons une valeur qui est proche de celle observée sur CdTe/ZnTe dans le paragraphe 5.3 (12.3 meV) et qui est comprise dans la gamme rapportée dans la littérature sur CdTe/ZnTe [104] (11 à 14 meV). En ce qui concerne la valeur trouvée sur la BQ CdSe/ZnSe, elle est la plus grande parmi les énergies de liaison que nous avons observées sur d'autres boîtes CdSe/ZnSe [123] (20 à 22.5 meV).

Nous voulons nous intéresser maintenant à la raie notée X^- dans la figure 3.19b, dont les intensités intégrées sont également représentées dans la figure 3.20b. Nous déduisons une croissance légèrement surlinéaire de cette raie, avec une pente de 1.2. Nous l'attribuons à un trion, pour lequel un faible comportement surlinéaire a effectivement été observé avant la saturation [88]. Cette hypothèse est confirmée par la figure 3.21, selon laquelle la raie X^- n'est pas dédoublée. Comme nous l'avons mentionné dans le paragraphe 3.2, ceci est tout à fait attendu pour le trion même dans le cas d'une BQ asymétrique et a été illustré auparavant sur les BQ CdSe [97]. Notons aussi que l'évolution temporelle de la raie X^- ne montre pas de fluctuations spectrales, en analogie aux raies de l'exciton et du biexciton.

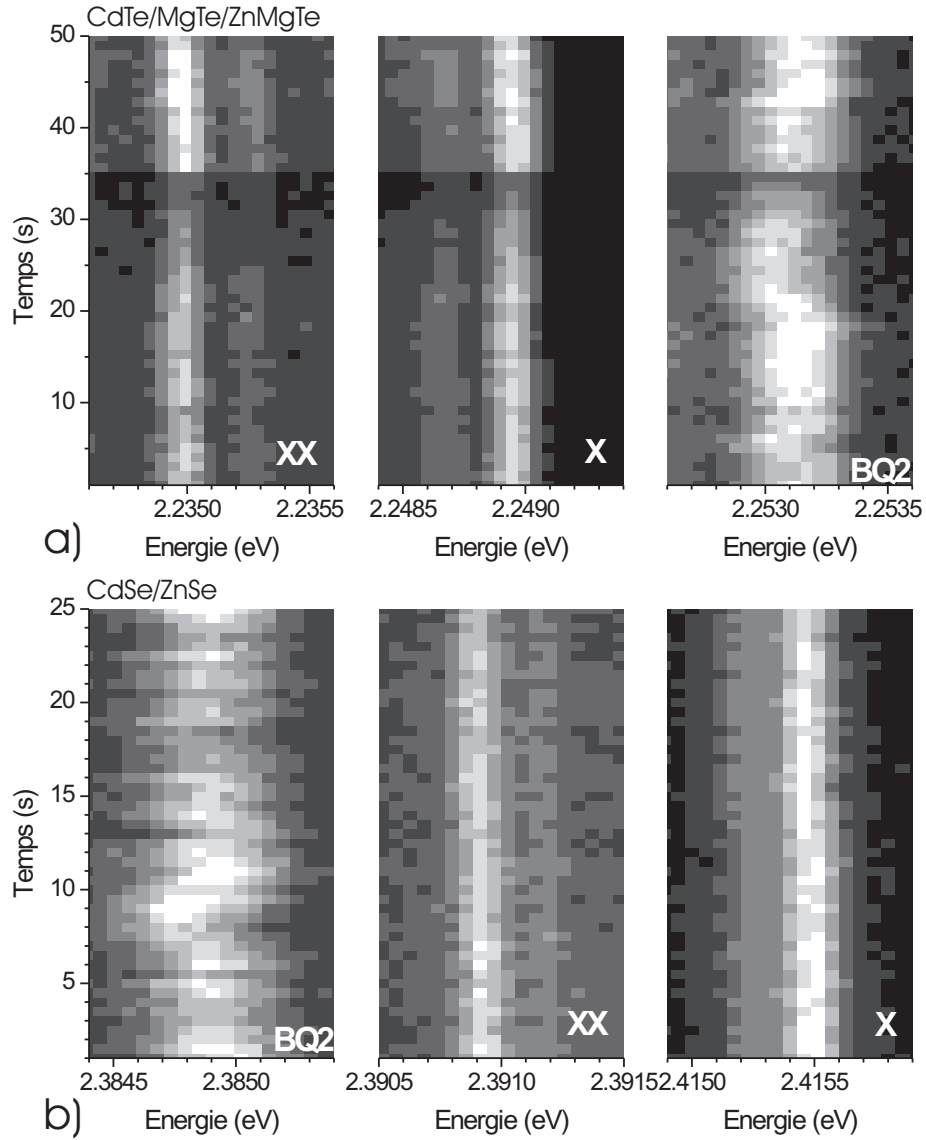


FIG. 3.22 – Evolution temporelle des spectres de la figure 3.19 (à 1.7 kW/cm^2 avec une résolution de 1 s pour (a) et à 0.5 kW/cm^2 avec une résolution de 0.5 s pour (b)).

L'énergie de liaison du trion serait donc de $20.4 \text{ meV} = 4.4 \text{ nm}$, inférieure à (mais très proche de) celle du biexciton, ce qui est en bon accord avec des résultats précédents sur CdSe [97]. La présence simultanée dans le spectre du trion et des raies X et XX provenant de la BQ non chargée a été observée par le passé sur les tellurures [104, 111] de même que les sélénures [97]³. Elle nous indique que dans ces cas, le temps caractéristique dans lequel la boîte se (dé)charge est inférieur au temps d'intégration.

³et très probablement aussi la référence [98], figure 1, bien que pas dit explicitement

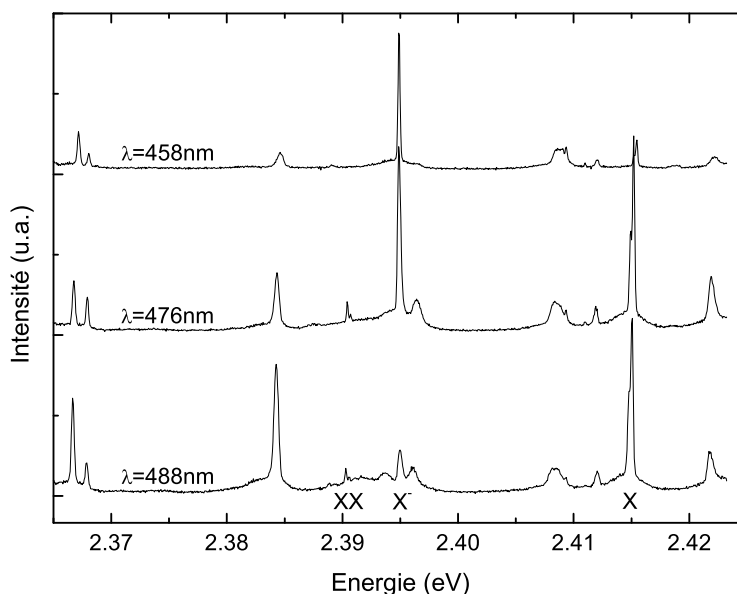


FIG. 3.23 – Spectre de la figure 3.19b en fonction de la longueur d’onde du laser sur un échantillon traité en mésas (puissance d’excitation : 150 W/cm^2 ; $458 \text{ nm} \hat{=} 2.707 \text{ eV}$, $476 \text{ nm} \hat{=} 2.605 \text{ eV}$, $488 \text{ nm} \hat{=} 2.541 \text{ eV}$).

Problèmes rencontrés : importance de la longueur d’onde d’excitation Nous avons dû constater que sur les BQ CdSe/ZnSe (indépendamment de la technique utilisée pour améliorer la résolution spatiale), seul un très petit nombre de paires exciton – biexciton a pu être identifié. De nombreuses expériences en fonction de la puissance d’excitation sur des raies spectralement très bien isolées n’ont pas fait apparaître les biexcitons correspondants. Pour le reste de ce paragraphe nous voulons étudier quelles pourraient en être les raisons, en considérant des échantillons masqués aussi bien qu’avec des mésas.

La figure 3.23 montre le spectre de la figure 3.19b pour différentes longueurs d’ondes du laser à puissance d’excitation fixe. Il faut noter que toutes les longueurs d’ondes choisies se trouvent au-dessous de la bande interdite du ZnSe, de sorte que les porteurs sont créés à proximité du plan de BQ CdSe. En toute apparence, la forme du spectre change énormément avec l’énergie du laser. Plus précisément, nous constatons qu’en diminuant l’énergie du laser

- ① la totalité des raies se décalent vers le rouge, particulièrement quand nous passons le laser de 458 à 476 nm, avec la notable exception de la raie X^- , qui montre un faible décalage vers le bleu,
- ② l’intensité intégrée de la plupart des raies (par exemple celles à 2.667, 2.384 et 2.422 eV) a tendance à croître,
- ③ en particulier, l’exciton X gagne brusquement en intensité quand nous passons le laser de 458 à 476 nm, le biexciton XX correspondant est même seulement visible à 476 et 488 nm, alors que l’intensité du trion décroît subitement à 488 nm.

Le point ① peut s’expliquer assez facilement : plus on rapproche le laser de la luminescence des boîtes, moins on décharge les pièges chargés à proximité des boîtes, et plus les BQ sont exposés à des champs électriques locaux qui décalent leur luminescence vers le rouge.

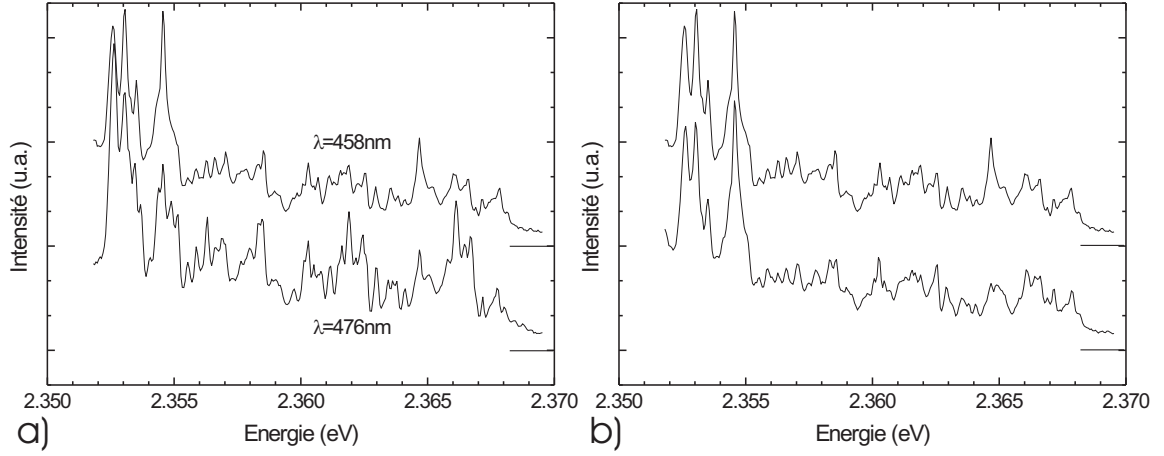


FIG. 3.24 – Spectres de μ -PL d'un échantillon de CdSe/ZnSe masqué (a) avec deux longueurs d'onde du laser et (b) sous conditions expérimentales identiques de 458 nm (puissance d'excitation pour tous les spectres : 1.5 kW/cm^2).

Le décalage dans le sens opposé du trion indique une forte diminution de son énergie de liaison sous l'effet du champ, en analogie à ce qui a été trouvé dans les tellurures [104, 111]. L'énergie de liaison du biexciton est également réduite par le champ (de $30 \text{ } \mu\text{eV}$), mais moins fortement que celle du trion, de sorte que les raies XX et X se déplacent dans la même direction, ce qui est également en accord avec les références [104, 111]. Par ailleurs, on peut imaginer qu'à partir d'une certaine grandeur des champs électriques, des quasi-particules chargées telles que le trion ont tendance à s'échapper des boîtes, ce qui pourrait expliquer la chute en intensité de la raie X^- à 488 nm. Ceci est d'autant plus possible que la BQ en question se trouve du côté des hautes énergies de la distribution des boîtes et qu'elle est donc *à priori* peu confinante.

Le point ② cependant est assez surprenant. En excitant par exemple pour toutes les énergies du laser dans une couche de mouillage bidimensionnelle avec une densité d'états constante, on ne s'attendrait pas à de grandes variations de l'intensité des raies. En supposant que la couche de mouillage ait une queue de bande et en balayant l'énergie du laser à travers celle-ci, on devrait même voir une chute de l'intensité des raies en diminuant l'énergie du laser, puisque de moins en moins d'états pour la création des porteurs sont accessibles. Pour comprendre la croissance d'intensité observée, nous devons prendre en compte le fait que l'échantillon en question a été traité en mésas. En particulier, les spectres présentés dans la figure 3.23, ainsi que beaucoup d'autres spectres du même échantillon montrant également une croissance d'intensité, proviennent de mésas d'un diamètre de 50 nm environ. On peut imaginer que cette taille est comparable à la distance parcouru par les porteurs pendant leur relaxation vers les états localisés des boîtes. Plus on diminue alors l'énergie du laser, plus on diminue l'énergie cinétique des porteurs, moins ceux-ci rejoignent les bords des mésas pour s'y recombiner de façon non radiative, plus ils alimentent les BQ où ils se recombinent radiativement.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons effectué des expériences similaires sur des échantillons masqués (figure 3.24). Nous considérons le flanc des hautes énergies, en analogie avec le spectre représenté dans la figure 3.19b. La densité de raies y est beaucoup plus importante en raison d'un diamètre des trous environ d'un ordre de grandeur supérieur à

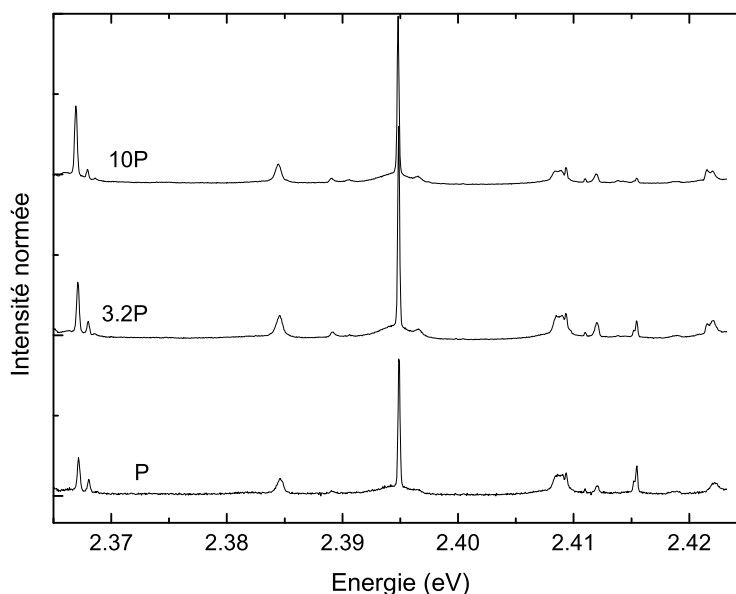


FIG. 3.25 – Spectre de la figure 3.23 en fonction de la puissance du laser ($P = 150 \text{ kW/cm}^2$) à longueur d'onde d'excitation fixe (458 nm).

celui des mésas. La figure 3.24a compare les spectres d'émission à deux longueurs d'ondes du laser, tandis que la figure 3.24b ne vérifie que la reproductibilité des spectres pris à conditions expérimentales identiques. Nous constatons que l'intensité générale des spectres ne varie plus avec l'énergie d'excitation du laser, ce qui correspond mieux à nos attentes. La croissance d'intensité observée dans la figure 3.23 semble donc être effectivement liée aux mésas. Par contre, similairement à ce qui a été observé sur les mésas, la forme du spectre dépend de l'énergie d'excitation du laser : nous déduisons de la figure 3.24a que le spectre change de 24.3%⁴ quand nous passons le laser de 458 à 476 nm, tandis que la figure 3.24b, sans changement du laser, donne une variation de 8.5% seulement. La dépendance de la forme du spectre par rapport à l'énergie du laser est donc significative, ce qui a été vérifié aussi par d'autres acquisitions. Plus généralement, cette dépendance a été systématiquement observée sur le flanc des hautes énergies. Une explication de ce phénomène est qu'en variant l'énergie du laser, nous changeons l'alimentation des différentes BQ : en effet, après la formation des excitons, ceux-ci relaxent par émission de phonons LO vers les niveaux des BQ. Les boîtes qui sont situées à un multiple de l'énergie $\hbar\omega_{\text{LO}}$ du phonon LO en dessous de l'énergie du laser sont alimentées préférentiellement par rapport à d'autres, ce qui donne lieu à des modulations, des «répliques de phonon», dans des spectres de macro-PL. En modifiant l'énergie du laser, nous changeons la population des BQ alimentées préférentiellement, donc la forme du spectre. Le lecteur intéressé par ce point est renvoyé à l'annexe A.

Pour résumer, nous trouvons que la forme des spectres dépend de la longueur d'onde d'excitation choisie. Certaines raies apparaissent mieux pour telles longueurs d'onde que

⁴Nous définissons le «changement» d'un spectre par rapport à un autre de la manière suivante : pour chaque canal, la différence en nombre de coups entre les deux spectres est calculée (sans prendre en compte le signe) ; la somme sur toutes les différences, normalisée sur l'intensité intégrée du spectre, donne ensuite le pourcentage indiqué.

pour d'autres. En particulier, le biexciton de la figure 3.23 n'est pas visible du tout pour une excitation à 458 nm. Ceci reste même valable pour des puissances d'excitation plus fortes (figure 3.25), qui entraînent en plus la saturation de l'exciton plutôt que de faire apparaître le biexciton. En se limitant à une seule longueur d'onde (458 nm), l'expérimentateur ne verra donc jamais le biexciton. Au contraire, plus il augmente la puissance de pompe pour essayer de le faire apparaître, plus il sera ébloui par la raie du trion qui domine toutes les autres raies, il la prendra pour un exciton et cherchera en vain le biexciton correspondant situé à une énergie ΔE_{XX} plus bas.

En plus de longueurs d'ondes d'excitation mal appropriées, cet exemple nous suggère donc encore une autre raison pour le fait que seul un petit nombre de biexcitons a pu être trouvé : le trion. Dans le cas où la BQ est constamment chargée, les raies X et XX ne sont même plus visibles. De plus, une telle BQ ne montre un biexciton XX^- (XX^+) que si elle a un état excité p pour pouvoir loger l'électron (le trou) supplémentaire. Le prochain paragraphe montrera que sur les BQ de sélénures étudiées, la quasi-totalité des raies sont en effet des trions.

3.6 Trion

Rappels théoriques Pour identifier le trion dans nos échantillons de sélénures, nous avons appliqué un champ magnétique aux BQ. Pour mieux comprendre les résultats, nous allons d'abord faire quelques rappels sur les propriétés optiques des BQ sous champ magnétique. Nous nous limiterons essentiellement au trion car ce paragraphe n'a pas le but de discuter tous les aspects de la structure fine sous champ magnétique.

Considérons la transition optique d'un trion *négatif*, puisque les sélénures sont dopés naturellement n . Comme nous avons déjà vu dans le paragraphe 3.2, le moment de l'état initial de la transition (le trion) est donné par celui du trou. Après la recombinaison, il n'existe que l'électron dans la boîte, dont le spin impose donc le moment de l'état final. Par conséquent, nous devons regarder comment le champ magnétique modifie les niveaux d'énergie d'un trou et d'un électron, chacun ayant un certain état de spin. Cette modification de l'énergie est donnée par le terme Zeeman, qui s'écrit dans un semiconducteur à structure blende de zinc [124]

$$H_Z = H_e - H_h = \mu_B \sum_{i=x,y,z} g_{e,i} \sigma_i B_i - 2\mu_B \sum_{i=x,y,z} (\kappa_i J_i + q_i J_i^3) B_i \quad , \quad (3.7)$$

où μ_B est le magnéton de Bohr, σ_i représentent les matrices de Pauli qui décrivent le spin de l'électron, et J_i sont les matrices décrivant le moment des trous. $g_{e,i}$, κ_i et q_i sont respectivement les constantes Zeeman pour l'électron et le trou.

Dans le cas habituel d'une configuration de Faraday, où le champ magnétique est parallèle à l'axe de croissance z , l'hamiltonien (3.7) est diagonal dans la base des états électroniques $\{|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle\}$ et des états de trous lourds $\{|\frac{3}{2}\rangle, |-\frac{3}{2}\rangle\}$. Ces états ne sont donc pas mélangés par le champ magnétique. Ainsi, un trion en géométrie de Faraday ne montre que deux raies dans le spectre [125], correspondant aux transitions optiquement permises qui sont représentées dans la figure 3.26. Cette géométrie est utile pour déterminer les facteurs $g_{e,z}$ de l'électron et $g_{h,z}$ du trou ; avec la définition $H_h = \frac{1}{2}\mu_B g_{h,z} B$, ce dernier est relié aux constantes Zeeman de l'hamiltonien (3.7) par $g_{h,z} = 6\kappa_z + \frac{27}{2}q_z$. La géométrie de Faraday ne permet cependant pas de bien distinguer les trions des excitons, puisque

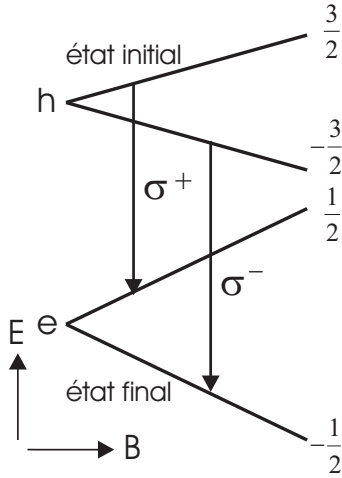


FIG. 3.26 –
Transitions d'un trion négatif sous champ magnétique en configuration de Faraday.

ces derniers se décomposent aussi en deux raies sous l'action du champ en géométrie de Faraday [100].

Pour une meilleure distinction entre les trions et les excitons, donc les BQ dans un état chargé ou neutre, nous avons utilisé la géométrie de Voigt, dans laquelle le champ magnétique est dans le plan xy . Dans cette configuration, l'hamiltonien (3.7) n'est plus diagonal dans les bases considérées précédemment, et les états de ces bases sont mélangés. Ce mélange fait qu'il n'y a plus d'états purs brillants ou noirs, de façon que toutes les transitions deviennent permises. De plus, les transitions deviennent polarisées linéairement. Avec par exemple un champ selon l'axe x , l'hamiltonien (3.7) est représenté par :

$$H_e = \frac{\mu_B B}{2} \begin{pmatrix} 0 & g_{e,x} \\ g_{e,x} & 0 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad H_h = \frac{\mu_B B}{2} \begin{pmatrix} 0 & -3q_x \\ -3q_x & 0 \end{pmatrix} \quad (3.8)$$

En diagonalisant les hamiltoniens (3.8), on trouve les valeurs propres $\pm \frac{1}{2} \mu_B B g_{e,x}$ et $\pm \frac{3}{2} \mu_B B q_x$, d'où on peut déduire les énergies de transition $\frac{1}{2} \mu_B B (\pm g_{e,x} \pm 3q_x)$. Pour l'électron, nous continuons donc à avoir un terme Zeeman comme en géométrie de Faraday, avec bien sûr un autre facteur g dans le cas général. Pour le trou par contre, si l'on considère H_h dans l'hamiltonien (3.7) comme développement en J_i , aucun couplage Zeeman n'intervient au premier et au deuxième ordre en géométrie de Voigt : un terme d'ordre 2 n'apparaît pas dans (3.7), et κ_x dans le terme d'ordre 1 n'intervient pas dans les énergies de transition. On s'attend donc à $g_{h,x} \approx 0$ et à deux transitions du trion, correspondant aux deux états de spin de l'électron qui reste dans la BQ après la recombinaison (figure 3.27a).

En réalité, on trouve cependant quatre transitions du trion en configuration de Voigt [125–127], indiquant un facteur $g_{h,x}$ non nulle (figure 3.27b). La polarisation linéaire des deux raies extérieures est orientée dans une direction donnée et celle des deux raies intérieures dans la direction perpendiculaire [126]. Intuitivement on s'attend à ce que ces deux directions soient imposées par le champ magnétique. Par contre, en tournant l'échantillon par rapport à la direction du champ et en sélectionnant une direction de polarisation linéaire en détection, Koudinov *et al.* ont montré [126] que ces directions sont déterminées par la BQ elle-même, et non pas par le champ magnétique. Tous ces faits ont été attribués très récemment au mélange hh-lh [126], qui est renforcé par l'anisotropie des BQ comme nous avons vu dans le paragraphe 3.2.

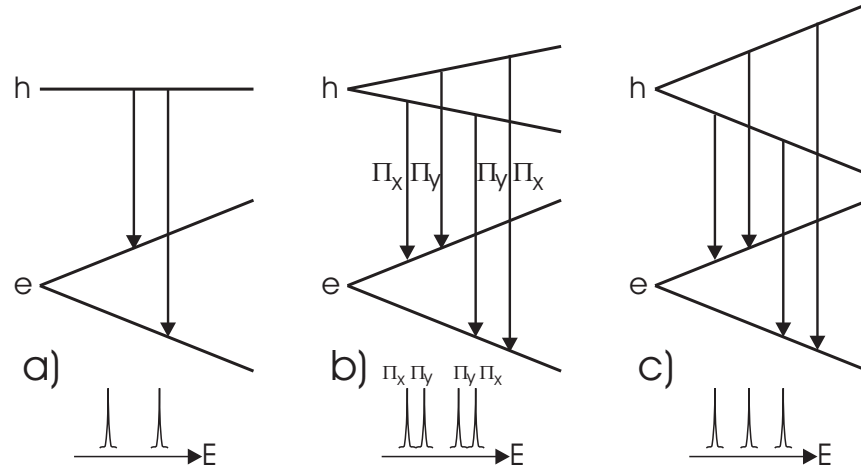


FIG. 3.27 – Transitions d'un trion négatif sous champ magnétique en configuration de Voigt avec (a) $g_{h,x} \approx 0$, (b) $g_{h,x} < g_{e,x}$ et (c) $g_{h,x} = g_{e,x}$. Les raies symbolisent le spectre attendu.

Quelques résultats expérimentaux précédents Un quadruplet du trion en géométrie de Voigt, composé d'un doublet intérieur et d'un doublet extérieur, a été trouvé en premier sur des BQ d'arséniures [127], mais aussi plus récemment sur des BQ CdSe/ZnSe [125,126]. Sur ces dernières, uniquement des facteurs g du trou très inférieur à ceux de l'électron ont été trouvés, ce qui se traduit par un doublet intérieur situé spectralement très proche du doublet extérieur (figure 3.27b). Par ailleurs, les intensités reportées sur les quatre composantes du quadruplet sont similaires.

Importance par rapport au projet Pour l'application à la cryptographie quantique, la présence de charges dans les BQ n'est pas très gênante : qu'on détecte un trion ou un exciton, nous avons toujours à faire à un émetteur à un photon. Ceci reste valable même si ces deux raies sont détectées ensemble, puisqu'une boîte ne peut pas être simultanément chargée et neutre [54]. La situation est par contre différente si l'on s'intéresse à la création du biexciton par absorption à deux photons pour un meilleur contrôle des moments auxquels les photons uniques sont émis (voir paragraphe 3.5). On doit alors connaître les énergies de l'exciton et du biexciton, dont les transitions n'apparaissent pas pour une BQ chargée. De plus, une BQ doit posséder un état excité p pour pouvoir contenir un biexciton négatif XX^- . Il est donc important de savoir si nos BQ sont chargées ou neutres. Nous pouvons faire cette distinction en appliquant un champ magnétique en géométrie de Voigt.

D'un point de vue plus fondamental, ces études sur le trion permettent de déterminer les facteurs g dans le plan de l'électron et en particulier du trou, à l'aide duquel on peut sonder le mélange hh-lh. Il peut devenir important de considérer ce dernier lorsqu'une BQ unique (symétrique) doit être utilisée comme source à deux photons intriqués [102]. En effet, en présence d'un mélange hh-lh, des transitions optiques ne se font pas seulement entre électrons et trous lourds, mais aussi avec des trous légers, ce qui implique un changement de la polarisation des photons émis. Les polarisations circulaires du biexciton et de l'exciton ne sont donc plus forcément anticorrélées et l'intrication est détruite.

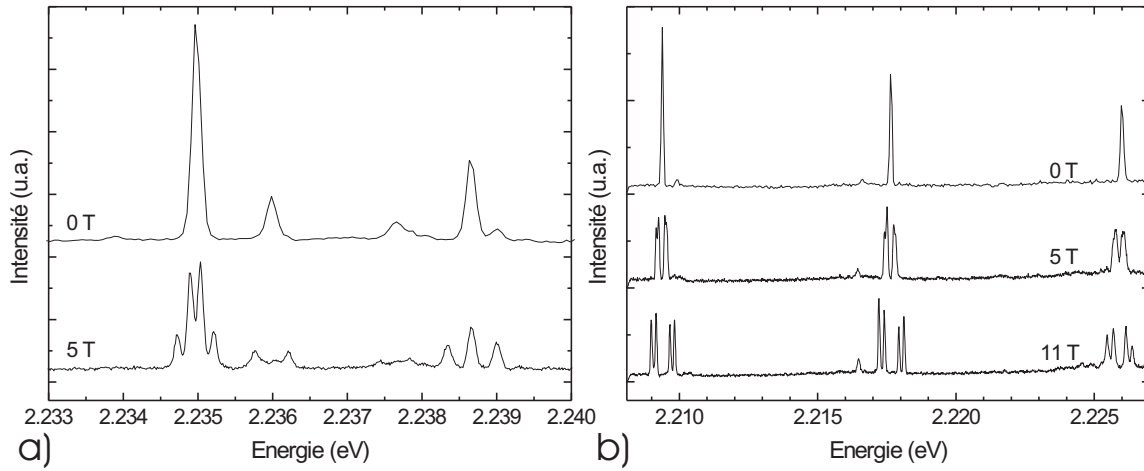


FIG. 3.28 – Spectres de PL de trions CdSe/ZnSe en fonction du champ magnétique en configuration de Voigt (excitation à 458 nm).

Résultats sur nos boîtes La figure 3.28 montre des exemples de spectres de μ -PL provenant de nos BQ CdSe/ZnSe en fonction du champ magnétique en configuration de Voigt. Nous constatons que la luminescence des raies se décompose chaque fois en quatre raies si le champ est augmenté, ce qui indique la présence de trions. A partir de ces spectres et d'autres spectres analogues, nous venons à la conclusion que la plupart de nos raies uniques de BQ CdSe/ZnSe sont en fait des trions.

En regardant la figure 3.28 de plus près, nous constatons que la séparation spectrale entre les doublets intérieur et extérieur varie beaucoup de boîte en boîte : les trions de la figure 3.28b ont des doublets intérieurs relativement proches des doublets extérieurs, ce qui est similaire à des résultats précédents [125, 126]. Pour chacun des trions de la figure 3.28a par contre, la séparation spectrale entre les deux doublets est beaucoup plus grande que ce qui est montré dans la littérature ; dans le cas extrême, le doublet intérieur se confond même et ne peut pas être résolu (voir le trion le plus haut en énergie). Selon la figure 3.27, ces spectres parlent en faveur de facteurs $g_{h,x}$ non nulle, pouvant devenir très supérieurs aux valeurs trouvées précédemment, et indiquant un mélange hh-lh en partie plus important. D'après la figure 3.27c, $g_{h,x}$ peut même être égal à $g_{e,x}$, conduisant à un triplet tel que celui observé dans la figure 3.28a.

La figure 3.29 montre en détail l'évolution de l'émission de deux autres trions à grand facteur $g_{h,x}$ lorsque le champ magnétique est augmenté. Nous n'allons plus commenter les décalages spectraux réguliers ou aléatoires de l'ensemble de l'émission que nous avons déjà traités dans le paragraphe 3.2. La PL du trion dans la figure 3.29b se décompose donc sur quatre raies, avec un doublet intérieur qui peut à peine être résolu, indiquant un facteur g du trou presque aussi grand que celui de l'électron. Le cas particulier de $g_{e,x} \approx g_{h,x}$ est illustré dans la figure 3.29a, où le doublet intérieur se confond parfaitement même à 11 T, de façon que trois raies seulement sont visibles.

A partir de la figure 3.29, nous pouvons calculer les facteurs g de l'électron et du trou en déterminant les séparations spectrales entre les deux raies du doublet extérieur, donnée par $(g_{e,x} + g_{h,x})\mu_B B$, et du doublet intérieur, donnée par $(g_{e,x} - g_{h,x})\mu_B B$, en fonction du champ magnétique. Dans le cas général de quatre raies trioniques sous champ magnétique, on trouve alors deux droites passant par l'origine dont les pentes permettent d'extraire

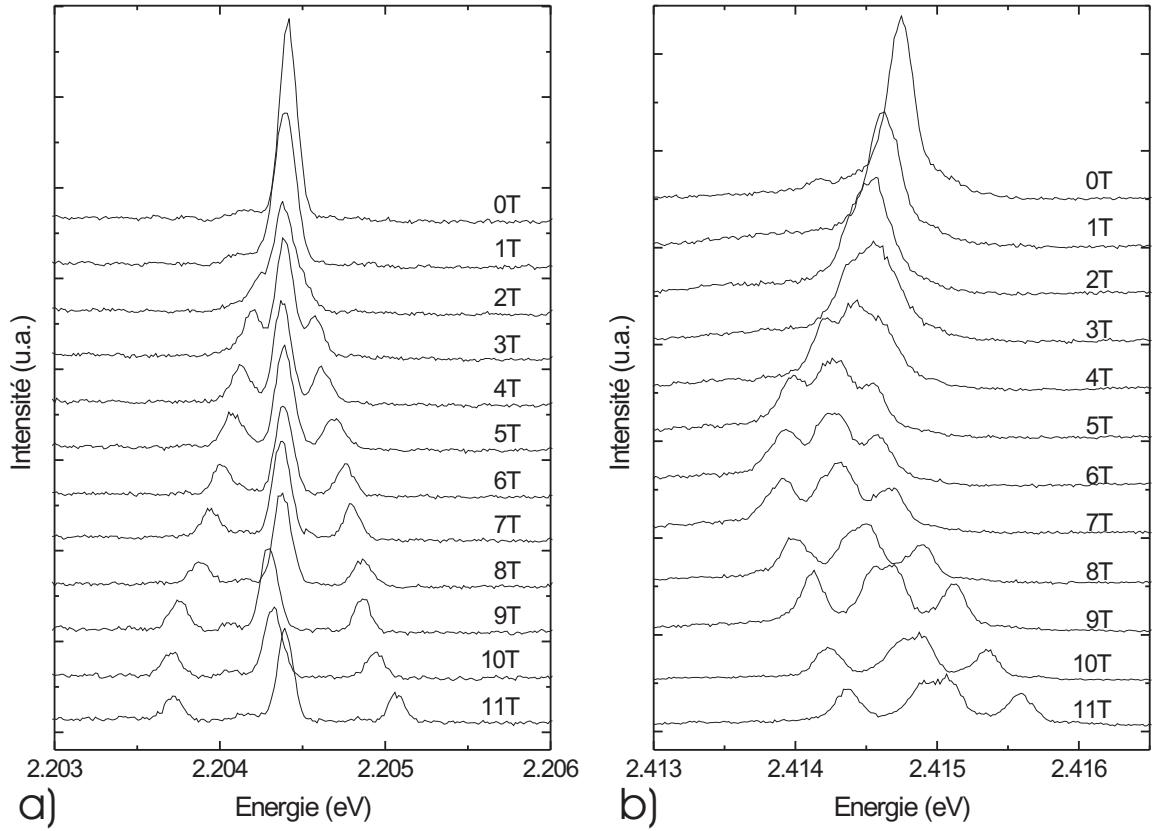


FIG. 3.29 – Spectres de PL d'un trion CdSe/ZnSe en fonction du champ magnétique en configuration de Voigt sur un échantillon (a) masqué et (b) processé en mésas (excitation à 458 nm).

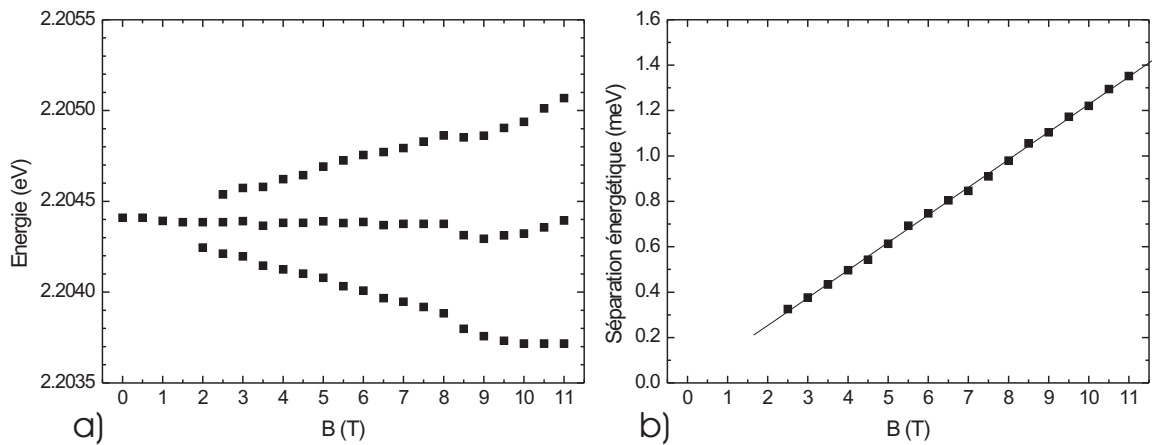


FIG. 3.30 – (a) Energies des raies et (b) séparation énergétique des deux raies extérieurs du trion montré dans la figure 3.29a en fonction du champ magnétique.

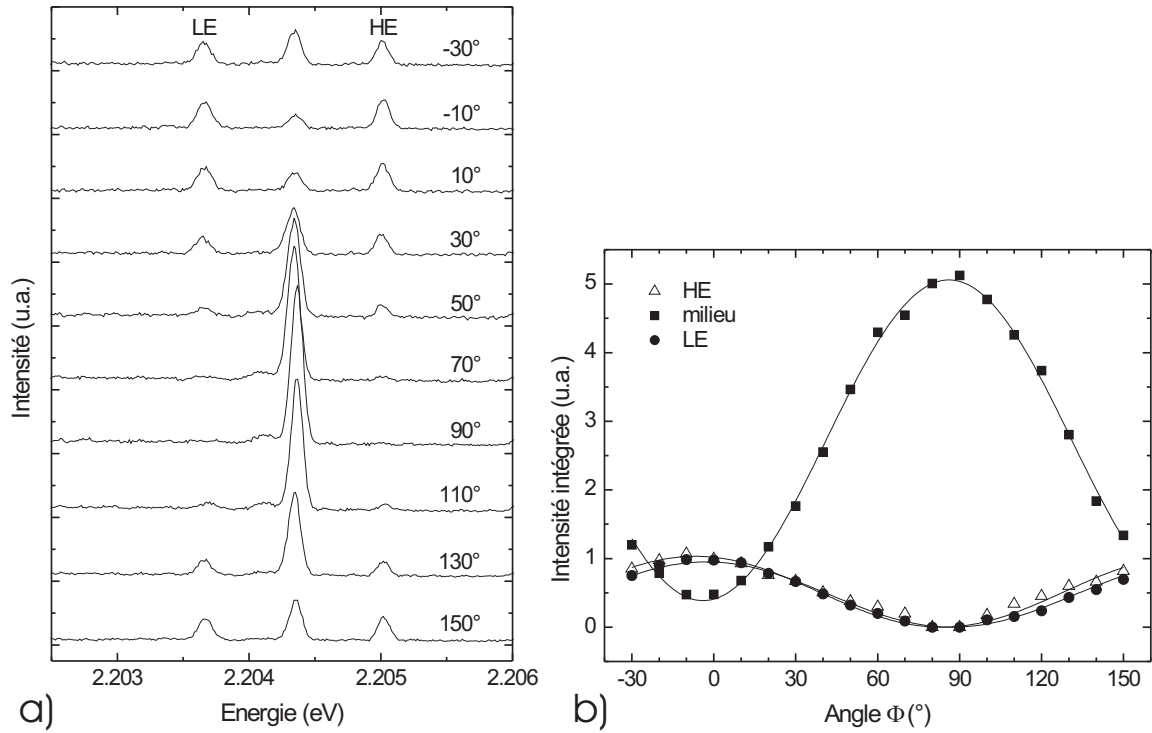


FIG. 3.31 – (a) Spectre du trion montré dans la figure 3.29a et (b) intensité intégrée des raies correspondantes à 11 T en fonction de la direction de polarisation linéaire. Les ajustements sont de la forme $\cos^2(\phi)$.

les facteurs g . Pour le trion de la figure 3.29b, nous trouvons $g_{e,x} = 1.1 \pm 0.1$ et $g_{h,x} = 0.8 \pm 0.1$. Le cas particulier de trois raies trioniques est traité en détail dans la figure 3.30. En déterminant la position des raies extérieures (figure 3.30a) et leur séparation spectrale $2g_{e,x}\mu_B B$ en fonction du champ (figure 3.30b), nous trouvons pour ce trion $g_{e,x} = g_{h,x} = 1.05 \pm 0.01$.

Dans la figure 3.31a, l'émission du trion de la figure 3.29a est représentée en fonction de la direction de polarisation linéaire à champ magnétique constant. Comme attendu les deux raies extérieures et la raie intérieure sont polarisées linéairement selon des directions orthogonales entre elles. Ceci se voit également dans la figure 3.31b montrant que les intensités intégrées des trois raies peuvent être ajustées par des fonctions en $\cos^2(\phi)$. Notons que la raie intérieure est beaucoup plus intense que les raies extérieures. Ceci ne peut pas simplement s'expliquer par la double dégénérescence de cette première, puisque son intensité, selon la figure 3.31b, est presque 2.5-fois plus grande que la somme des intensités des raies extérieures. Nous avons également pris soin de dépolariiser l'émission des trions pour ne pas faire intervenir une éventuelle dépendance en polarisation de notre détection. Nous attribuons donc cette grande différence en intensité à une autre conséquence d'un fort mélange hh-lh, en plus des facteurs $g_{h,x}$ importants.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons fait une étude systématique sur les trions de la figure 3.28 et sur d'autres trions sous champ magnétique qui ne sont pas montrés. Nous trouvons effectivement une corrélation entre les facteurs $g_{h,x}$, déterminés comme décrit ci-dessus, et la différence en intensité entre les raies extérieures et intérieures : comme le montre la figure 3.32, l'intensité intégrée des raies intérieures, par rapport à celle des

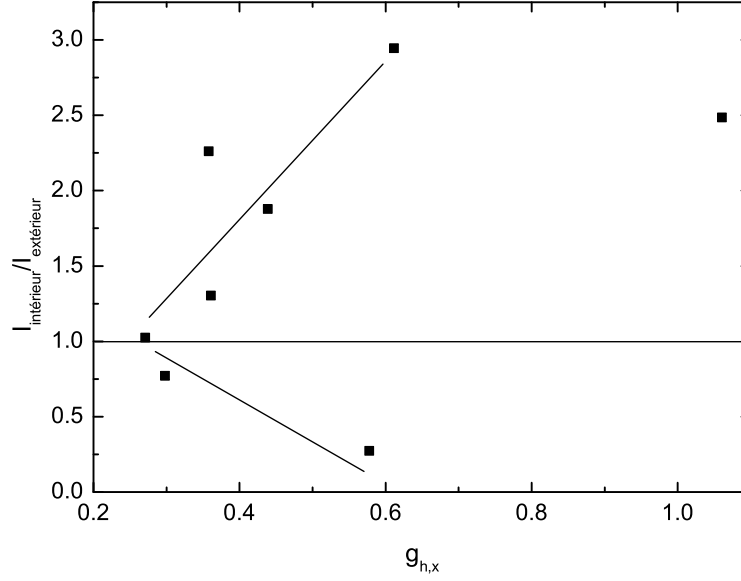


FIG. 3.32 – Rapport entre la somme des intensités intégrées des raies intérieures et celle des raies extérieures, en fonction de $g_{h,x}$ sur plusieurs trions CdSe/ZnSe observés sous champ magnétique sur le même échantillon.

raies extérieures, a tendance à croître avec le facteur $g_{h,x}$, celui-ci étant une sonde de l'importance du mélange hh-lh. En effet, sur la majorité des trions, les raies intérieures sont les plus intenses, avec une notable exception visible dans la figure 3.28a, donnant un rapport inférieur à 1 dans la figure 3.32. Toujours est-il que ce dernier cas ne change rien à la *différence* en intensité. A ce propos, il est intéressant de noter que des expériences analogues sur des trions CdTe/ZnTe sous champ magnétique fait dans notre équipe montrent des raies extérieures plus intenses de manière systématique [128]. La raison pour ce renversement en intensité n'est cependant pas encore clairement établie.

Finalement, il apparaît de la figure 3.32 que les facteurs $g_{h,x}$ varient beaucoup de boîte en boîte. Le point expérimental avec la valeur de $g_{h,x}$ la plus grande, venant en fait du trion de la figure 3.29a, illustre que $g_{h,x}$ peut même atteindre la valeur de $g_{e,x}$. Quant à cette dernière, elle ne dépend pas de la BQ considérée et vaut toujours $g_{e,x} = 1.1 \pm 0.1$, ce qui est identique à des résultats précédents [125, 126] et ce qui correspond en effet à nos attentes, la fonction d'onde des électrons étant beaucoup plus isotrope que celle des trous.

Pour résumer, la différence en intensité entre les raies extérieures et intérieures et les facteurs $g_{h,x}$ ont pu être corrélés par une étude systématique sur des trions sous champ magnétique dans des BQ CdSe/ZnSe, indiquant que ces deux phénomènes ont la même origine physique, à savoir le mélange hh-lh. Ces deux phénomènes atteignent des valeurs qui n'ont pas encore été vues jusqu'à présent, illustrant le rôle important que joue le mélange hh-lh sur nos structures. Il peut provenir du fait que les BQ sont faiblement contraintes, de façon que les niveaux lh ne soient plus bien séparés des niveaux hh. Une telle faible contrainte peut provenir d'une taille importante des BQ, une certaine concentration de Zn à leur intérieur [17], et/ou des défauts situés à leur proximité [12, 13]. Des études structurales préliminaires sur nos boîtes semblent confirmer la contribution de l'ensemble de ces effets. Dans le contexte de notre projet, l'étude présentée ci-dessus a également permis de mettre en

évidence que la quasi-totalité des raies provenant de nos BQ CdSe/ZnSe sont effectivement des trions, indiquant que ces BQ sont majoritairement chargées. En effet, les sélénures sont connus pour être non intentionnellement dopés n , ce qui laisse des charges excédentaires négatives dans les BQ.

3.7 Temps de déclin

Rappels théoriques Un exciton photocréé, après sa relaxation dans une BQ, ne reste pas dans celle-ci de manière éternelle, mais disparaît par recombinaison de la paire électron – trou après un temps caractéristique, le temps de déclin τ_1 . Semblable à l’exciton, un complexe multiexcitonique à i excitons a également une durée de vie τ_i finie, laissant après sa disparition un état à $i - 1$ excitons dans la boîte selon la relation (3.4). La valeur attendue pour τ_i dépend fortement de la nature des états du système. Dans le cas d’un système non corrélé de paires électron – trou sans règles de sélection, on s’attend à $\tau_i = \tau_1/i^2$. La prise en compte des règles de sélection liées au spin conduit à $\tau_i = \tau_1/i$, ce qui est une règle facile et souvent admise. L’interaction coulombienne cependant entraîne une séparation spatiale entre les trous du complexe multiexcitonique, pendant que les électrons demeurent distribués de manière homogène à travers la BQ. Ceci conduit à une diminution du recouvrement des fonctions d’onde de l’électron et du trou et donc finalement à un $\tau_i > \tau_1/i$.

Nous nous intéressons à la probabilité $p_i(t)$ de trouver i excitons au temps t dans une BQ donnée. Nous supposons une occupation maximale par N excitons. La somme sur toutes les probabilités vaut 1 :

$$\sum_{i=0}^N p_i = 1 \quad (3.9)$$

Nous nous limitons au cas d’une impulsion excitatrice de durée négligeable et de mécanismes de relaxation d’excitons rapides par rapport aux temps τ_i (le cas d’une excitation continue sera traité dans le paragraphe 5.1). Ceci revient à supposer une photogénération immédiate d’un complexe multiexcitonique bien défini à $t = 0$ suite à l’impulsion. Pour une comparaison qualitative avec nos résultats expérimentaux, cette approximation est suffisamment bonne. L’évolution temporelle des probabilités p_i est fixée par

$$\frac{dp_i}{dt} = -\frac{p_i}{\tau_i} + \frac{p_{i+1}}{\tau_{i+1}} \quad , \quad (3.10)$$

où le premier terme décrit le déclin du multiexciton i et le second terme sa génération par la disparition du multiexciton $i + 1$. Les hypothèses faites ci-dessus conduisent à la condition limite $p_i(0) = 1$ pour $i = N$ et 0 sinon, exprimant que la boîte contient N excitons au temps $t = 0$. La solution s’écrit alors [129] :

$$p_i(t) = \begin{cases} \sum_{k=1}^N \frac{\tau_k^{(N-1)}}{\prod_{j=1, j \neq k}^N (\tau_k - \tau_j)} (1 - e^{-\frac{t}{\tau_k}}) & \text{pour } i = 0 \\ \sum_{k=i}^N \frac{\tau_k^{(N-i-1)}}{\prod_{j=i, j \neq k}^N (\tau_k - \tau_j)} e^{-\frac{t}{\tau_k}} & \text{pour } 0 < i \leq N \end{cases} \quad (3.11)$$

En insérant des valeurs pour τ_i basées sur les résultats expérimentaux du paragraphe 5.3 dans l’expression (3.11), nous obtenons les évolutions temporelles représentées dans la figure 3.33. Nous y discutons plusieurs puissances d’excitation, traduites par des valeurs de

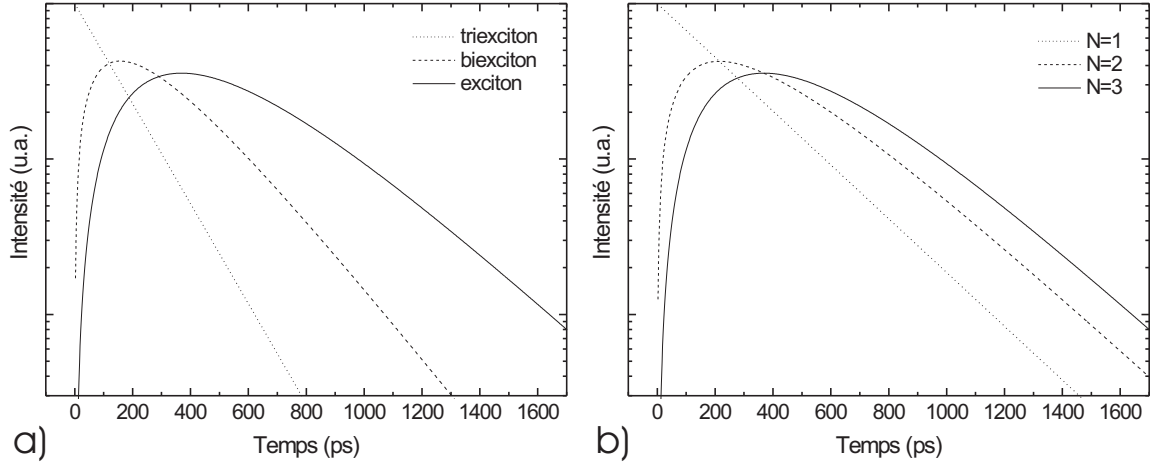


FIG. 3.33 – Probabilités de présence (a) du triexciton, du biexciton et de l'exciton en fonction du temps en supposant $N = 3$ excitons à $t = 0$ et (b) de l'exciton en prenant $N = 1, 2$ ou 3 . Nous avons utilisé les temps de vie $\tau_1 = 251$ ps, $\tau_2 = 185$ ps et $\tau_3 = 135$ ps pour l'exciton, le biexciton et le triexciton, respectivement.

N différentes. On peut constater premièrement (figure 3.33a) qu'à N donné, la montée est d'autant plus rapide et le maximum d'autant plus vite atteint que le complexe multiexcitonique est grand. D'autre part (figure 3.33b), pour un multiexciton donné (ici l'exciton), la montée est d'autant plus lente et le maximum d'autant plus retardé que N est grand. Les deux effets traduisent directement la présence de la cascade qui a été schématisée dans la figure 3.16. Notons que des calculs plus sophistiqués, où l'on suppose que la population initiale de la BQ suit une statistique poissonnienne avec un nombre moyen μ d'excitons à $t = 0$ [130], ne change rien aux deux conclusions tirées de la figure 3.33 ; les temps de montée infiniment rapides sont simplement transformés en temps de montée plus réalistes.

Quelques résultats expérimentaux précédents Expérimentalement, on a accès aux temps τ_i le plus directement avec une excitation pulsée en faisant une statistique sur les temps d'arrivée des photons émis à l'énergie du multiexciton correspondant, c.-à-d. en mesurant ces temps un grand nombre de fois avec par exemple l'un des dispositifs expérimentaux résolus dans le temps du paragraphe 2.2. Au cours de l'acquisition, un histogramme se construit, représentant l'évolution temporelle de la probabilité $p_i(t)$ de trouver le complexe à i excitons dans la BQ au temps t . Par le passé, ces méthodes expérimentales ont permis de faire des études systématiques des différents τ_i , où soit une APD [129], soit une streak caméra [130] a été utilisée comme détection. Notons néanmoins que d'autres types d'expériences, par exemple des études de l'intensité intégrée en fonction de la puissance d'excitation [88, 129] ou des expériences de corrélation [56] (voir aussi le chapitre 5), pour lesquelles une excitation continue peut également être utilisée, permettent aussi de déterminer τ de façon certes plus indirecte.

Des BQ CdTe/ZnTe [88] aussi bien que CdSe/ZnSe [55, 97] montrent un temps de vie τ_1 de l'exciton généralement de 250 à 300 ps. En accord avec ce qui a été dit ci-dessus, le temps de déclin τ_2 du biexciton, quant à lui, est typiquement supérieur à la valeur « intuitive » $\tau_1/2$, traduisant l'influence de l'interaction coulombienne. Sur des BQ InAs/GaAs [130] autant que CdSe/ZnSe [97], on trouve typiquement $\tau_2 = 0.7\tau_1$. Pour ces dernières boîtes, une

valeur de τ_2 même approximativement égale à τ_1 a été observée [55].

Sur le déclin de l'exciton dans CdSe/ZnSe, à côté d'une composante rapide avec un temps caractéristique d'environ 250 ps, Patton *et al.* ont également observé une contribution beaucoup plus lente de l'ordre de plusieurs ns seulement [97]. Cette décroissance biexponentielle, sur laquelle nous allons revenir dans le chapitre 5, a été attribuée à l'influence de l'exciton noir qui repeuple l'état de l'exciton brillant avec un taux inférieur au taux de recombinaison. Par contre, le biexciton de même que le trion, ne possédant pas d'états noirs, présentent un déclin monoexponentiel [97].

Importance par rapport au projet La connaissance du temps de déclin τ d'une raie candidate pour l'émission à un photon (typiquement l'exciton) nous permet de mieux estimer les performances et limites de notre émetteur à un photon : par exemple, le taux de répétition maximal est directement lié à τ , et c'est aussi τ , comparé au temps de déphasage, qui détermine la capacité de l'émetteur de produire des photons non seulement uniques mais indiscernables. Ensuite, la mesure des temps de déclin de différentes raies permet d'identifier les multiexcitons qui interviennent dans la cascade radiative de la figure 3.16, en particulier le biexciton, alternativement aux méthodes expérimentales que nous avons utilisées dans le paragraphe 3.5 pour son identification. De plus, si la BQ est intégrée dans une microcavité, la mesure du temps de déclin permet de contrôler si son émission profite de l'effet Purcell (voir l'annexe B) et de déterminer l'ampleur de cet effet.

Finalement, comme nous allons voir ci-dessous, le temps de déclin permet d'identifier un phénomène qui risque de limiter la caractéristique d'une BQ unique la plus fondamentale dont nous voulons nous servir pour l'émission à un photon, à avoir la capacité-même d'émettre des photons uniques. Comme nous allons commenter plus en détail dans le chapitre 5, l'excitation pulsée d'une BQ unique avec une puissance telle que $N \geq 1$ permet, après un filtrage spectral adéquat pour ne détecter qu'une seule raie (normalement l'exciton), de ne produire qu'un seul photon par impulsion laser et de contrôler les moments auxquels les photons uniques sont générés. Par contre, ceci ne peut fonctionner que si les mécanismes de relaxation vers la BQ considérée sont bien inférieurs à la durée de vie τ de l'exciton. Sinon la BQ a la possibilité d'émettre plusieurs photons par impulsion laser puisqu'elle peut être alimentée par des excitons «retardés» par les mécanismes de relaxation. La formation de l'exciton à partir des électrons et trous photogénérés de même que sa relaxation initiale par des phonons optiques sont des processus très rapides (quelques ps) et n'interviennent effectivement pas. Par contre, en présence de plusieurs BQ, le *hopping*, c.-à-d. le transfert inter-boîte⁵ par effet tunnel avec émission de phonons acoustiques, se produit à une échelle de temps de plusieurs centaines de ps [131] et est donc en effet comparable à τ . Si le *hopping* est efficace, il est donc tout à fait possible après l'émission d'un premier photon que notre BQ soit peuplée par d'autres excitons provenant d'autres boîtes, qui produiront par recombinaison radiative des photons retardés qui appartiennent tous à la même impulsion laser. Notons que le *hopping* intervient déjà à basse température ; le transfert thermoactivé, pour lequel la même problématique se pose à haute température, sera traité en détail dans le paragraph 4.2.

Résultats sur nos boîtes Par la suite nous allons présenter des résultats sur des BQ de sélénures uniquement. Les spectres résolus dans le temps de la figure 3.34 ont été obtenus avec une streak caméra, où l'intensité de luminescence est représentée en fonction

⁵plus généralement le transfert entre des potentiels localisateurs de toute sorte

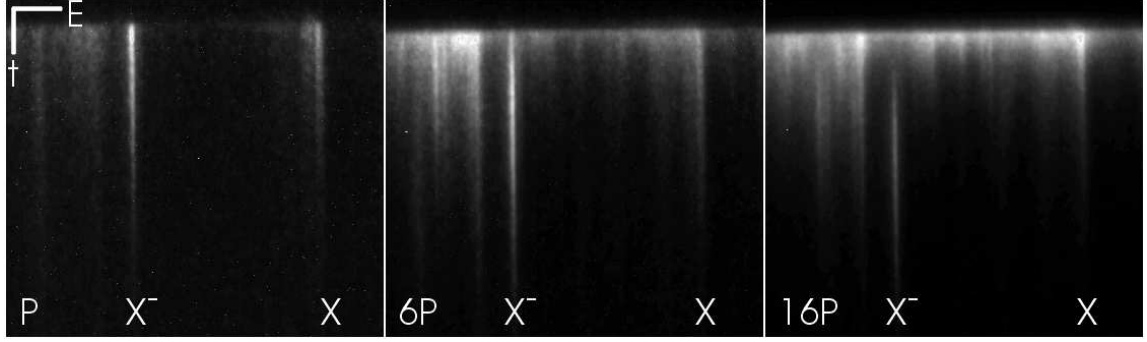


FIG. 3.34 – Spectres de μ -PL résolus dans le temps de BQ CdSe/ZnSe en fonction de la puissance d'excitation P (fait par Markus Koch).

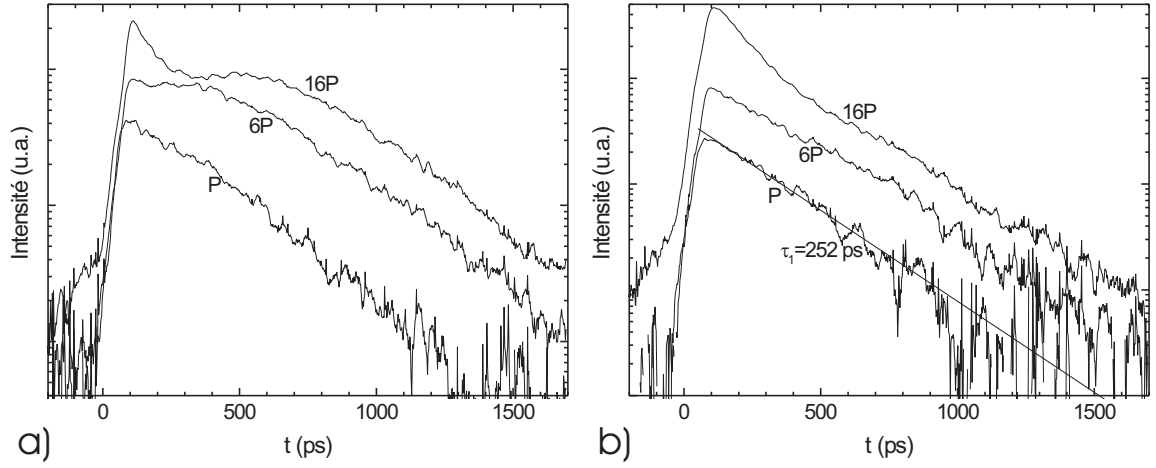


FIG. 3.35 – Intensité de PL en fonction du temps (a) du trion et (b) de l'exciton de la figure 3.34 pour différentes puissances d'excitation.

de l'énergie (axe horizontal) et du temps (axe vertical). Après la sélection d'une région rectangulaire dans un tel spectre, l'intégration sur l'énergie peut nous fournir des coupes à travers le temps que nous allons présenter ci-dessous. Alternativement, on peut obtenir, par une intégration sur le temps, des spectres «classiques» de PL.

Dans les spectres de la figure 3.34, nous avons pu attribuer les raies X^- et X respectivement au trion et à l'exciton de la même BQ par des mesures précédentes sous excitation continue [123]. Les spectres ont été acquis à différentes puissances d'excitation pour mettre en évidence les effets de la cascade radiative qui ont été discutés ci-dessus à l'aide de la figure 3.33b. Quant aux effets de la figure 3.33a, nous allons pas les aborder, puisqu'une densité de raies trop forte nous empêche d'identifier clairement le biexciton. De plus, en raison d'un fond continu qui apparaît pour les fortes puissances d'excitation, nous allons nous limiter à une discussion qualitative. En augmentant la puissance, nous voyons donc effectivement que le maximum de la raie X^- se décale vers des temps plus grands en accord avec la figure 3.33b. Cette impression se confirme dans la figure 3.35a qui montre les profils temporels de l'émission à l'énergie du trion : plus la puissance est grande, plus le maximum de l'émission du trion est retardé. Pour les puissances d'excitation élevées, un autre maximum apparaît près de $t = 0$ ps. Il est dû à un fond continu, dont l'origine

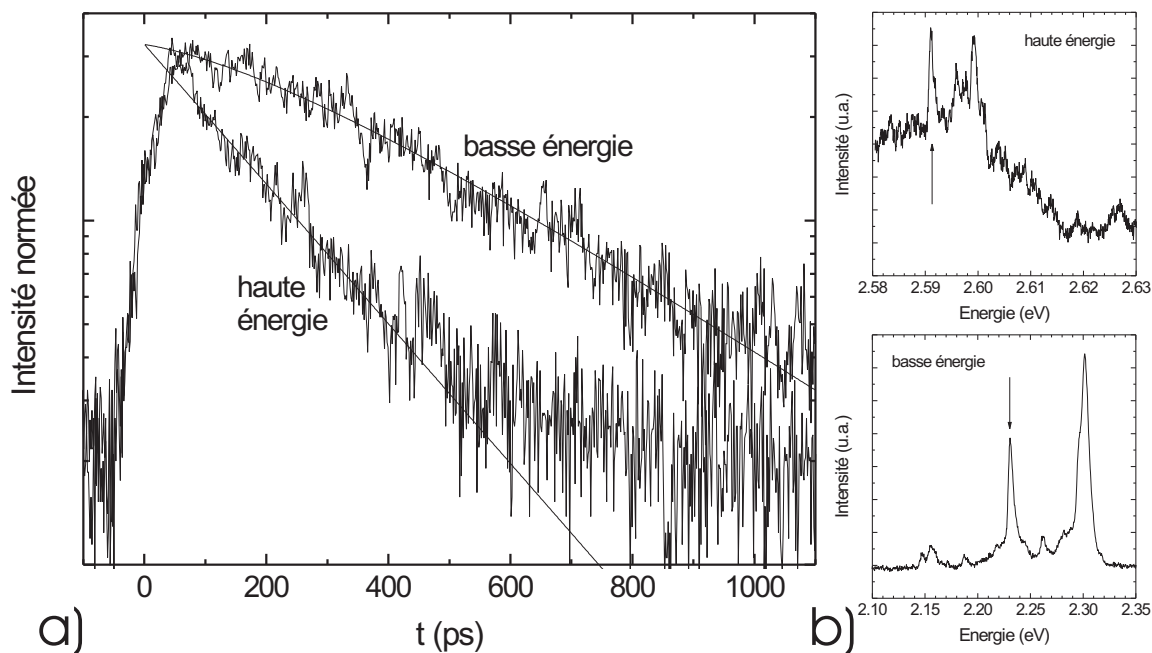


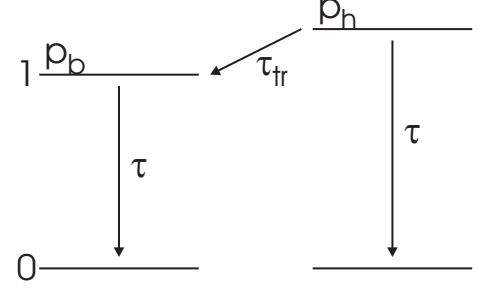
FIG. 3.36 – (a) Intensité de PL en fonction du temps mesurée sur l'échantillon de BQ CdSe/ZnSe masqué de la figure 4.24. Les courbes ont été obtenues à partir des BQ indiquées dans (b) par des flèches.

n'est pas encore clairement établie [123]. Il pourrait provenir d'états excités d'autres BQ en raison de son temps de déclin relativement rapide (~ 150 ps). Le fond est probablement la raison pourquoi nous ne voyons pas le retardement du maximum sur l'émission de l'exciton (figure 3.35b) quand la puissance d'excitation est augmentée. Notons aussi que le fond fausse certes le comportement de montée, mais moins celui de descente. A partir du profil temporel qui correspond à la plus faible puissance d'excitation (où le fond n'apparaît pratiquement pas), nous déduisons donc un temps de déclin de 252 ps pour l'exciton, une valeur qui correspond bien à nos attentes. Notons finalement que dans l'annexe B, nous retrouverons le retardement du maximum de luminescence, lorsque la puissance d'excitation est augmentée, sur des raies de BQ intégrées dans une microcavité planaire.

Nous voulons utiliser à présent le temps de déclin pour étudier le phénomène du *hopping*. Dans la figure 3.36a nous montrons des profils temporels de l'émission d'un échantillon qui, en raison de sa forte densité de raies, pourrait être particulièrement affecté par ce transfert inter-boîte par effet tunnel. Comme nous verrons dans le paragraphe 4.2.3, où nous reviendrons sur cet échantillon, une résolution spatiale de 200 à 500 nm (habituellement utilisée sur les échantillons masqués) ne permet de bien séparer les raies que sur le flanc extrême des basses énergies; ainsi le profil temporel correspondant a pu être obtenu à partir de la raie unique de la figure 3.36b pointée par une flèche. Par contre, sur le flanc des hautes énergies, les raies ne sont pas entièrement résolues (voir aussi la figure 4.24) et l'intensité de la raie à haute énergie (figure 3.36b) contient aussi une contribution de ses raies voisines. Dans ce cas, ceci n'a pas d'influence sur le résultat puisque l'ensemble de ces raies montre un comportement temporel très similaire. Nous constatons alors dans la figure 3.36a que les deux raies ont une évolution temporelle très différente. En plus d'un temps de déclin nettement plus long, la raie à basse énergie présente même une sorte de

FIG. 3.37 –

Niveaux d'énergie d'une BQ à haute énergie et une BQ à basse énergie occupées de 0 ou de 1 exciton. Les flèches représentent des taux de recombinaison ($1/\tau$) ou de transfert ($1/\tau_{tr}$).



plateau pour $t \lesssim 200$ ps. En raison d'une faible puissance d'excitation ($\lesssim 0.3 \mu\text{J}/\text{cm}^2/\text{pulse}$) nous pouvons exclure une influence notable des états excités. Nous attribuons donc cette différence de comportement à un processus de *hopping* très efficace qui alimente les BQ à basse énergie aux dépens des boîtes à haute énergie.

Pour une discussion plus quantitative nous voulons reproduire nos profils temporels expérimentaux par un modèle très simple. Dans la figure 3.37 nous considérons deux BQ, l'une à basse énergie, l'autre à haute énergie, qui sont occupées par un exciton avec les probabilités respectives p_b et p_h . Avec la recombinaison des excitons après le temps τ , nous admettons un transfert d'excitons de la BQ à haute énergie vers celle à basse énergie avec un temps caractéristique τ_{tr} . En réalité, la BQ à haute énergie va, certes, transférer des porteurs vers plusieurs BQ plus basses en énergie. Les canaux de transfert correspondants auront des temps τ_{tr} différents parce que la distance inter-boîte varie et τ_{tr} dépend exponentiellement de cette distance. D'un autre côté, la boîte à basse énergie va être alimentée par plusieurs BQ plus hautes en énergie, dont le nombre et la distance moyenne peuvent être supposés raisonnablement à peu près égal. Au total les deux effets ne devraient donc pas sérieusement affecter la validité du modèle, mais ils donnent simplement à $1/\tau_{tr}$ la signification d'un transfert total au lieu d'un transfert seul entre deux BQ. Ensuite, de manière analogue à la modélisation de la cascade présentée ci-dessus, nous négligeons les mécanismes de relaxation vers les boîtes, ce qui conduira de nouveau à un temps de montée infiniment rapide. En écrivant $p_b(0) = p_h(0) := p_0$ nous supposons une répartition d'excitons égale à $t = 0$ sur toutes les BQ. L'évolution temporelle du système est alors décrite par :

$$\frac{dp_h}{dt} = -\frac{p_h}{\tau} - \frac{p_h}{\tau_{tr}} \quad (3.12)$$

$$\frac{dp_b}{dt} = -\frac{p_b}{\tau} + \frac{p_h}{\tau_{tr}} \quad (3.13)$$

La solution de l'équation (3.12) est simplement donnée par une décroissance monoexponentielle selon :

$$p_h(t) = p_0 e^{-(\frac{1}{\tau} + \frac{1}{\tau_{tr}})t} \quad (3.14)$$

Avec les conditions limites mentionnées ci-dessus nous trouvons pour la boîte à basse énergie :

$$p_b(t) = 2p_0 e^{-\frac{t}{\tau}} - p_0 e^{-(\frac{1}{\tau} + \frac{1}{\tau_{tr}})t} = p_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \left(2 - e^{-\frac{t}{\tau_{tr}}} \right) \quad (3.15)$$

Dans la figure 3.36a nous avons également représenté les ajustement des coupes expérimentales avec ce modèle, d'où nous déduisons un temps de recombinaison $\tau = 373$ ps et un temps de transfert $\tau_{tr} = 502$ ps. Pour un ajustement simultané des deux courbes nous avons procédé de la façon suivante : d'abord le temps de déclin effectif $1/\tau + 1/\tau_{tr}$ de la BQ à

haute énergie a été déterminé (214 ps), puis ce paramètre a été fixé lors de l'ajustement du déclin de la BQ à basse énergie, d'où nous pouvons obtenir la valeur de τ_{tr} . En comparant les valeurs de τ et τ_{tr} , nous devons constater qu'ils sont en effet du même ordre de grandeur. Pour cet échantillon, nous pouvons donc nous attendre à ce que le *hopping* présente une sérieuse limitation pour l'émission à un photon. Il faut cependant souligner que cet échantillon représente un cas extrême et que plus récemment, des échantillons avec des densités de raies plus faibles ont été fabriqués, qui devraient *a priori* être moins affectés par le *hopping*.

Nous devons faire aussi un commentaire sur la valeur de 373 ps que nous trouvons pour τ et qui est très supérieur au temps de déclin de 250 ps habituellement trouvé sur les BQ II-VI. La valeur de τ représente le temps de déclin de la BQ à basse énergie pour $t \rightarrow \infty$ et peut donc être trouvée indépendamment de notre modèle de la figure 3.37 par un ajustement direct de la coupe temporelle correspondante à des temps t suffisamment grands. De plus, cette valeur peut être considérée comme typique de l'échantillon parce que des mesures de macro-PL sur le même échantillon ont également montré un temps de déclin aux alentours de 400 ps sur le côté des basses énergies. Pour expliquer ces valeurs élevées de τ , nous devons considérer que selon des études de TEM préliminaires de certains de nos échantillons, la zone des boîtes la plus riche en Cd n'est pas leur milieu, mais leurs bords. En admettant donc que les BQ ont une «coquille» riche en Cd, on pourrait imaginer que l'électron soit spatialement séparé du trou et que leur recombinaison se fasse de manière relativement lente. Toujours est-il que les échantillons fabriqués plus récemment montrent un déclin monoexponentiel avec une constante de temps vers 250 ps (voir par exemple la BQ de la figure 3.35b).

3.8 Conclusion

Nous avons étudié les propriétés optiques à basse température de nos BQ CdTe/(MgTe)/ZnMgTe et CdSe/ZnSe.

Des mesures en fonction de la polarisation ont permis d'identifier des dédoublements de raies liés à l'asymétrie dans le plan des BQ. Les doublets apparaissent surtout dans les tellurures, avec un pourcentage qui peut atteindre les 50 %, et beaucoup moins dans les sélénures. Sur les échantillons de tellurures avec 30% de Mg dans les barrières, une orientation préférentielle nette des BQ n'a pas pu être constatée; seuls pour des pourcentages de Mg inférieurs à 20%, les BQ s'alignent préférentiellement selon l'axe $[1\bar{1}0]$.

Pour tous les systèmes de matériaux, si des masques sont employés, des effets tels que les fluctuations spectrales ou la disparition de raies, qui sont liés à des charges au voisinage des boîtes, ne jouent pas un rôle important; en dehors des fluctuations non résolues de l'ordre de 100 μeV trouvées par la plupart des auteurs, uniquement des décalages lents de l'ordre de 0.1 meV/minute ont pu être constatés sur certaines raies. L'utilisation de mésas cependant conduit à l'apparition plus fréquente de raies larges et de fluctuations de leur position spectrale à l'échelle de la seconde. Même la disparition d'un petit nombre de raies a pu être constatée. Une plus grande influence des effets de charges sur les mésas peut s'expliquer par les défauts générés lors de la gravure des mésas, mais aussi par des résidus de résine au voisinage des mésas.

En se servant des phénomènes exposés ci-dessus, nous avons pu identifier le biexciton sur les deux systèmes de matériaux. Son apparition beaucoup moins fréquente dans les BQ de sélénures s'explique avant tout par le fait que la plupart d'entre elles sont chargées.

Les transitions trioniques correspondantes ont été identifiées par des mesures en fonction du champ magnétique en configuration de Voigt. Le fait que la plupart des raies sont des trions pourrait expliquer l'apparition moins fréquente de doublets d'asymétrie et la disparition plus fréquente de raies (par neutralisation des BQ) par rapport aux tellurures. En se servant des trions, nous avons pu mettre en évidence la présence d'un fort couplage hh-lh, qui se traduit par de grands facteurs g des trous de même que par des taux de polarisation importants des transitions trioniques.

Finalement, des mesures résolues en temps effectuées sur les premiers échantillons de sélénures faits dans notre laboratoire ont révélées une dépendance du temps de déclin de la position spectrale, que nous avons attribuée à un transfert inter-boîte par effet tunnel. Un modèle simple nous a permis d'extraire un taux de transfert qui est comparable au temps de vie de l'exciton. La présence du transfert s'explique à partir de la forte densité surfacique des BQ sur ces échantillons ; sur des échantillons plus récents, la densité de BQ a pu être réduite, ce qui a permis les nombreuses études sur des BQ uniques réalisées dans le cadre de ce travail.

Une faible densité de BQ est d'autant plus importante que le transfert inter-boîte représente une sérieuse limitation pour la génération de photons uniques «sur demande». Le dédoublement, l'élargissement ou les fluctuations spectrales des raies, dus à l'asymétrie ou les charges, ne représente cependant pas d'inconvénient majeur tant que seuls des photons *uniques* sont demandés. L'effet Purcell dans les microcavités réalisées jusqu'à présent n'est pas non plus sérieusement affecté, puisque les phénomènes mentionnés modifient les raies dans une gamme au moins un ordre de grandeur en dessous de la largeur typique de nos modes (~ 9 meV).

Pour la génération de photons *identiques* par contre, les fluctuations spectrales observés sur un grand nombre de raies limitent le choix des raies qui peuvent être utilisées. De plus, l'asymétrie des boîtes et le mélange hh-lh important devraient rendre la production de paires de photons intriqués très difficile.

Les énergies de liaison du biexciton trouvées dans ce chapitre, quant à elles, vont définir, ensemble avec les résultats à haute température du chapitre suivant, la gamme de température dans laquelle des photons uniques peuvent être émis.

Propriétés optiques à hautes températures

Après avoir discuté les propriétés optiques de nos BQ à basse température dans le chapitre précédent, nous allons maintenant nous intéresser aux propriétés à hautes températures où de nouveaux mécanismes deviennent prépondérant. Le couplage entre excitons et phonons (paragraphe 4.1) peut «violamment» élargir les raies, pendant que l'échappement de porteurs des BQ par thermoactivation (paragraphe 4.2) peut diminuer leur intensité et finalement les éteindre. Puisque nous voulons faire fonctionner notre émetteur à un photon aux plus hautes températures possibles, nous devons connaître les limites provenant de ces phénomènes et essayer d'y remédier. Quant au déplacement spectral de la raie (paragraphe 4.3) avec la température, il peut représenter aussi un atout pour notre projet.

4.1 Réduction des constantes de couplage exciton – phonon

L'interaction des excitons avec les phonons est l'une des sources les plus importantes du déphasage de la lumière émise. S'il s'agit alors d'appliquer notre émetteur à un photon à tout domaine de l'information quantique plus exigeant que la cryptographie quantique, nous devons nous efforcer de diminuer au maximum les constantes de ce couplage. D'autre part, puisque tous les mécanismes d'interaction élargissent spectralement la raie d'une BQ unique, une réduction de l'interaction exciton – phonon s'impose aussi afin de maximiser l'effet Purcell que nous obtiendrons sur cette transition. Avant de présenter nos propres résultats, nous faisons d'abord quelques rappels sur les processus qui interviennent, à savoir l'interaction inélastique augmentant la largeur homogène de la transition, et le couplage élastique donnant lieu à des «ailes» phonon aux deux côtés de la raie lorentzienne.

4.1.1 Rappels théoriques

Dans les deux processus d'interaction inélastique et de couplage élastique, plusieurs mécanismes de couplage peuvent intervenir. Nous les présentons par la suite dans le cas de l'interaction inélastique, avant d'aborder des propriétés spécifiques de chacun de ces deux processus.

Mécanismes de couplage A température finie, un cristal est peuplé par des phonons. Ils peuvent être considérés comme des mouvements périodiques des noyaux autour de leurs po-

sitions d'équilibre. Dans les semiconducteurs tels que ZnSe ou ZnTe, où la maille élémentaire comporte deux atomes, il existe trois branches de dispersion acoustiques et trois branches de dispersion optiques. Pour des vecteurs d'ondes petits, les branches de dispersion acoustiques sont linéaires selon $E(\vec{q}) = \hbar v_s q$ (approximation de Debye), où v_s est la vitesse de son dans le semiconducteur ($4.0 \cdot 10^3$ m/s dans ZnTe et $4.2 \cdot 10^3$ m/s dans ZnSe [132]). Les phonons optiques cependant ont une faible dispersion, leur énergie est pratiquement constante : $E(\vec{q}) = \hbar \omega_O = \text{constante}$ ($\hbar \omega_{LO} = 21.2$ meV dans CdTe et 26.1 meV dans CdSe [132]).

Les phonons interagissent avec les excitons générés dans le semiconducteur. En deuxième quantification, l'hamiltonien décrivant l'interaction entre un exciton de vecteur d'onde \vec{k} et les phonons peut s'écrire [132]

$$H_{\text{ex-ph}} = \sum_{\vec{q}} c_{\vec{k}+\vec{q}}^{\dagger} c_{\vec{k}} M_{\vec{q}} (a_{-\vec{q}}^{\dagger} + a_{\vec{q}}) \quad , \quad (4.1)$$

où M est l'élément de matrice pour l'interaction exciton – phonon. c^{\dagger} (c) et a^{\dagger} (a) sont respectivement les opérateurs de création (d'annihilation) de l'exciton et du phonon. Le premier terme ($a_{-\vec{q}}^{\dagger}$) dans l'hamiltonien (4.1) décrit l'émission d'un phonon de vecteur d'onde $-\vec{q}$, le second terme ($a_{\vec{q}}$) l'absorption d'un phonon de vecteur d'onde \vec{q} . Après l'un de ces processus élémentaires respectant la conservation d'impulsion, l'exciton a un vecteur d'onde $\vec{k} + \vec{q}$.

Les modes de vibration acoustiques déplacent les deux atomes de la maille dans la même direction, c.-à-d. en phase; c'est un effet principalement inter-site, entraînant une déformation et une contrainte macroscopique du cristal. Les modes de vibration optiques, quant à eux, déplacent les deux atomes de la maille en opposition de phase; c'est un effet principalement intra-site qui ne peut mener à une déformation du cristal, mais qui peut, suivant le mode, aboutir à un champ électrique macroscopique dans des cristaux polaires. Selon le mode de vibration qui interagit avec les excitons, il peut y avoir plusieurs types de couplage [133, 134] :

- le couplage de Fröhlich avec les phonons LO : dans des cristaux avec des liaisons ioniques, les modes LO de grande longueur d'onde impliquent un déplacement uniforme d'atomes d'une certaine charge par rapport aux atomes de charge opposée. Ceci génère un champ électrique macroscopique qui interagit avec les porteurs. Cette interaction joue un grand rôle dans les semiconducteurs II-VI qui sont très polaires.
- le couplage piézoélectrique avec les phonons acoustiques : dans des cristaux non centrosymétriques, le champ de contrainte provenant des modes acoustiques produit un champ électrique par effet piézoélectrique. Ce champ macroscopique interagit avec les porteurs dans une manière similaire au champ généré par les modes LO.
- le couplage de potentiel de déformation avec les phonons acoustiques et optiques : la déformation du cristal change sa structure de bande; c'est une interaction non polaire. Bien qu'en général, le couplage de potentiel de déformation puisse apparaître avec toute sorte de mode de vibration, il faut noter
 - qu'il est inexistant pour des phonons optiques (longitudinaux, de même que transverses) dans des semiconducteurs à bande directe [134]
 - qu'il est négligeable pour les phonons TA devant la contribution des phonons LA [135], puisque ces premiers ne génèrent qu'une contrainte de cisaillement [133, 134].

Ainsi, nous retenons que la contribution majeure au couplage de potentiel de déformation provient des phonons LA.

De plus, il a été montré par des calculs que le couplage piézoélectrique est très inférieur au couplage de potentiel de déformation [135]. C'est pourquoi dans le paragraphe 4.1.3, nous avons pris uniquement en compte le couplage de potentiel de déformation avec les phonons LA, que nous allons détailler par la suite de ce paragraphe.

Considérons d'abord un mode de vibration dans un cristal unidimensionnel, composé d'une chaîne d'atomes avec une distance a entre les atomes. Le déplacement de l'atome n autour de sa position d'équilibre R_n vaut u_n . La déformation du cristal à cet endroit vaut $\delta a = u_{n+1} - u_n = u(R_n + a) - u(R_n) = a \frac{\partial u}{\partial r} \Big|_{R_n}$ d'où résulte la relation $\frac{\delta a}{a} = \frac{\partial u}{\partial r} \Big|_{R_n}$. En trois dimensions, cela s'écrit :

$$\frac{\delta V}{V} = \frac{\delta a_x}{a_x} + \frac{\delta a_y}{a_y} + \frac{\delta a_z}{a_z} = \left(\frac{\partial u_x}{\partial x} + \frac{\partial u_y}{\partial y} + \frac{\partial u_z}{\partial z} \right) \Big|_{\vec{R}_n} \quad (4.2)$$

La variation relative du volume (4.2) entraîne un changement δE de l'énergie de l'électron. En décrivant le phonon par un déplacement des atomes selon $\vec{u}(\vec{r}) = \vec{u}_0 \exp(i\vec{q}\vec{r})$, nous pouvons exprimer δE par

$$\delta E = D_e \frac{\delta V}{V} = D_e i \vec{q} \vec{u}_0 e^{i\vec{q}\vec{r}} \propto \vec{q} \vec{u} \quad , \quad (4.3)$$

où nous avons introduit le potentiel de déformation de l'électron D_e . La proportionnalité de δE à $\vec{q} \vec{u}$ fait que seul un déplacement des atomes *parallèle* à \vec{q} aboutit à une modification de l'énergie. Ceci est la raison pour laquelle seuls les phonons LA contribuent efficacement au couplage de potentiel de déformation. Avant d'écrire l'hamiltonien d'interaction, rappelons-nous d'un résultat standard de la mécanique quantique. Pour un oscillateur unique unidimensionnel, l'opérateur de position r vaut $r = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (a^+ + a)$ avec m , masse de l'oscillateur. L'hamiltonien d'interaction entre un électron de vecteur d'onde \vec{k} et tous les phonons LA, chacun étant caractérisé par un vecteur d'onde \vec{q} , peut alors s'écrire

$$H_{e-LA} = \sum_{\vec{q}} c_{\vec{k}+\vec{q}}^+ c_{\vec{k}}^- D_e \vec{q} \vec{e}_{\vec{q}} \sqrt{\frac{\hbar}{2\rho_v V \omega}} (a_{-\vec{q}}^+ + a_{\vec{q}}) \langle X | e^{i\vec{q}\vec{r}} | X \rangle \quad , \quad (4.4)$$

où nous avons introduit la masse volumique ρ_v et le volume de quantification V par la relation $m = \rho_v V$ ainsi que le vecteur unité de polarisation du phonon $\vec{e}_{\vec{q}}$. $|X\rangle$ décrit la fonction d'onde de l'exciton localisé. Les mêmes démarches que nous avons faites pour l'électron peuvent aussi être faites pour le trou. L'interaction exciton – phonon finalement est d'habitude suffisamment faible pour ne pas modifier la structure de l'exciton, de façon que l'hamiltonien correspondant peut être écrit en tant que somme des hamiltoniens d'interaction électron – phonon et trou – phonon [133] :

$$\begin{aligned} H_{ex-LA} &= H_{e-LA} - H_{h-LA} \\ &= \sum_{\vec{q}} c_{\vec{k}+\vec{q}}^+ c_{\vec{k}}^- \sqrt{\frac{\hbar q}{2\rho_v V v_s}} \left(D_e \langle X | e^{i\vec{q}\vec{r}_e} | X \rangle - D_h \langle X | e^{i\vec{q}\vec{r}_h} | X \rangle \right) (a_{-\vec{q}}^+ + a_{\vec{q}}) \end{aligned}$$

Ici, nous avons introduit la vitesse de son v_s par la relation de dispersion $\omega = v_s q$. En comparant avec l'hamiltonien (4.1), nous trouvons l'élément de matrice $M_{\vec{q}}$ pour le couplage de potentiel de déformation avec les phonons LA :

$$M_{\vec{q}} = \sqrt{\frac{\hbar q}{2\rho_v V v_s}} \left(D_e \langle X | e^{i\vec{q}\vec{r}_e} | X \rangle - D_h \langle X | e^{i\vec{q}\vec{r}_h} | X \rangle \right) \quad (4.5)$$

Largeur spectrale de la transition excitonique L'interaction inélastique avec les phonons limite la durée de vie d'un état quantique de l'exciton. Le taux de diffusion Γ_{ph} des excitons par absorption ou par émission, et donc la largeur spectrale ω de leur transition, sont donnés par la règle d'or de Fermi

$$w \propto \Gamma_{\text{ph}} = \frac{2\pi}{\hbar^2} \sum_f |\langle f | H_{\text{ex-ph}} | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i) \quad , \quad (4.6)$$

i désignant l'état initial avant et f l'état final après l'interaction. Selon l'hamiltonien (4.1), l'absorption d'un phonon de vecteur d'onde \vec{q} par un exciton de vecteur d'onde \vec{k} conduit à la création d'un exciton de vecteur d'onde $\vec{k} + \vec{q}$. Le module au carré de l'élément de matrice intervenant dans la relation (4.6), qui est proportionnel à la probabilité d'absorption, vaut alors

$$\left| \left\langle n_{\vec{k}+\vec{q}} + 1, n_{\vec{k}} - 1, n_{\vec{q}} - 1 \left| c_{\vec{k}+\vec{q}}^+ c_{\vec{k}}^- a_{\vec{q}} \right| n_{\vec{k}+\vec{q}}, n_{\vec{k}}, n_{\vec{q}} \right\rangle \right|^2 = (1 + n_{\vec{k}+\vec{q}}) n_{\vec{k}} n_{\vec{q}} \quad , \quad (4.7)$$

comme on peut vérifier en appliquant les opérateurs de création et d'annihilation aux états indiqués. De manière analogue, la probabilité d'émission d'un phonon de vecteur d'onde $-\vec{q}$ s'écrit :

$$\left| \left\langle n_{\vec{k}+\vec{q}} + 1, n_{\vec{k}} - 1, n_{-\vec{q}} + 1 \left| c_{\vec{k}+\vec{q}}^+ c_{\vec{k}}^- a_{-\vec{q}}^+ \right| n_{\vec{k}+\vec{q}}, n_{\vec{k}}, n_{-\vec{q}} \right\rangle \right|^2 = (1 + n_{\vec{k}+\vec{q}}) n_{\vec{k}} (n_{-\vec{q}} + 1) \quad (4.8)$$

Notons que les deux facteurs dans la somme $(n_{-\vec{q}} + 1)$ dans l'expression (4.8) peuvent être interprétés comme venant respectivement de l'émission stimulée et de l'émission spontanée du phonon.

Avec la règle d'or (4.6), on trouve finalement les largeurs spectrales w liées respectivement à l'absorption et à l'émission

$$\begin{aligned} w_{\text{abs}} &\propto n_q(T) \\ w_{\text{em}} &\propto n_q(T) + 1 \quad , \end{aligned}$$

où la probabilité d'occupation $n_q(T)$ d'un phonon de vecteur d'onde \vec{q} est donnée par la statistique de Bose-Einstein, les phonons étant des bosons :

$$n_q(T) = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_q}{kT}} - 1} \quad (4.9)$$

Pour les phonons acoustiques qui se couplent efficacement à nos BQ, on peut admettre une énergie moyenne $\hbar\omega_A$ de typiquement 1 meV [136,137], ce qui correspond à une température d'environ 10 K. Au dessus de 10 K, la distribution de Bose (4.9) peut donc être linéarisée selon $n(T) \approx kT/\hbar\omega_A$. La largeur spectrale liée aux collisions avec les phonons acoustiques est donc linéaire selon $w_A(T) = \gamma_A T$, où nous avons introduit la constante de couplage avec les phonons acoustiques γ_A . Pour les BQ CdTe/ZnTe, elle vaut $\sim 1.5 \mu\text{eV/K}$ [136]. La contribution des phonons optiques à la largeur de la transition s'écrit $w_O(T) = \gamma_O / (\exp \frac{\hbar\omega_{LO}}{kT} - 1)$, faisant intervenir la constante de couplage avec les phonons optiques γ_O , qui vaut typiquement entre 50 à 100 meV. Généralement, la diffusion avec les phonons optiques ne se fait remarquer qu'à partir d'une certaine température (~ 40 K) où elle provoque une augmentation subite de la largeur spectrale. Au bout du compte, la largeur spectrale de la transition est donc donnée par [132, 133, 138]

$$w(T) = w(0) + \gamma_A T + \frac{\gamma_O}{e^{\frac{\hbar\omega_{LO}}{kT}} - 1} \quad , \quad (4.10)$$

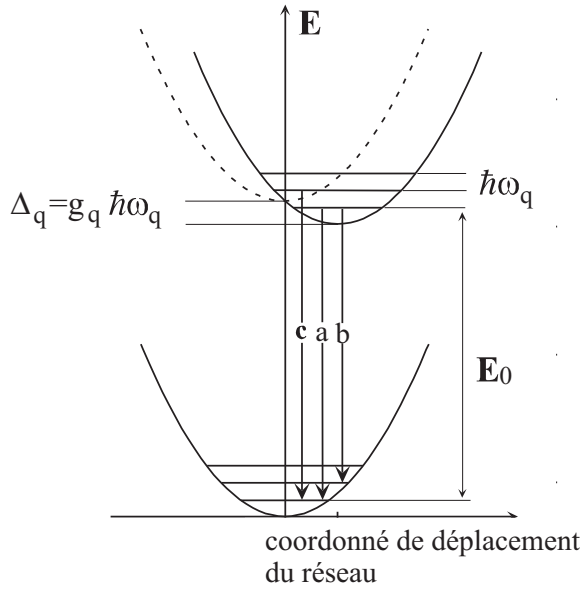


FIG. 4.1 –

Energie du système exciton + cristal avant (paraboles du haut) et après (parabole du bas) la transition excitonique, sans (parabole en pointillés) et avec (parabole en continu) interaction d'un exciton avec un mode de phonon \vec{q} . Les paraboles schématisent les potentiels harmoniques du réseau. L'inclusion du couplage exciton – phonon permet, en plus des recombinaisons à zéro phonon, des transitions avec émission ou absorption de phonons. (a), (b) et (c) donnent respectivement des exemples de transitions pour ces trois cas.

où $w(0)$ est la largeur à $T = 0$ K et contient dans le cas le plus général des contributions provenant des collisions avec des impuretés, des défauts cristallins et d'autres excitons. Des fluctuations en composition et, dans le cas d'hétérostructures, en taille, peuvent également contribuer à la largeur $w(0)$. Notons à la fin que l'on peut trouver parfois dans la littérature l'expression $w_0(T) = \gamma_0 \exp(-\frac{\hbar\omega_{LO}}{kT})$ [112, 139]. Cette approximation se justifie si l'on considère la valeur importante de l'énergie $\hbar\omega_{LO}$ des phonons LO qui vaut typiquement 25 à 35 meV.

Bien que la relation (4.10) ait été trouvée d'abord sur des structures de dimensionnalité plus grande que les BQ, elle peut être appliquée aussi à des structures quasi-zérodimensionnelles. En raison de la discrétisation des niveaux d'énergie et du manque d'états finaux disponibles pour l'exciton après la collision avec un phonon, on attend une largeur spectrale de la transition moins affectée par les phonons. Effectivement, une diminution de la constante de couplage γ_A des BQ par rapport à celle des puits quantiques a été trouvée dans les systèmes CdTe/ZnTe [136] aussi bien que InGaAs/GaAs [112].

Polaron En plus des collisions inélastiques avec les phonons, l'interaction exciton – phonon a encore une autre conséquence pour l'exciton : la formation du polaron. En effet, non seulement l'énergie de l'exciton est modifiée par la déformation du cristal, mais le déplacement des atomes est aussi modifié par la présence de l'exciton. L'exciton est donc accompagné d'une sorte de «nuage» de phonons. L'entité exciton + phonons est appelé le polaron. Au lieu d'états excitoniques, on a, en toute rigueur, plutôt à faire à des états de polarons excitoniques, donc d'états mixtes comprenant une partie «exciton» et une partie «phonon».

Les conséquences de la formation du polaron sont schématisées dans la figure 4.1 : le couplage entre l'exciton et chaque mode de phonon \vec{q} abaisse l'énergie de l'état initial de la transition excitonique par l'énergie de polaron :

$$\Delta_{\vec{q}} = \frac{M_{\vec{q}}^2}{\hbar\omega_{\vec{q}}} = g_{\vec{q}}\hbar\omega_{\vec{q}} \quad (4.11)$$

Cette équation fait intervenir les éléments de matrice de l'hamiltonien (4.1) et définit la constante de couplage $g_{\vec{q}}$ de l'exciton avec le mode de phonon de vecteur d'onde \vec{q} . L'abaissement d'énergie est accompagné d'un décalage de la position d'équilibre du réseau cristallin. De plus, lorsque l'exciton se recombine, des transitions optiques entre des états possédant des valeurs différentes du nombre d'occupation de phonons sont permises ; les transitions peuvent donc impliquer l'absorption ou l'émission de phonons. Ceci est différent par rapport au cas sans couplage exciton – phonon où l'exciton ne peut se recombiner qu'avec conservation du nombre de phonons.

La probabilité pour le fait que la transition implique p phonons du mode \vec{q} est donnée par [140]

$$W_{p\vec{q}} = \left(\frac{n_{\vec{q}} + 1}{n_{\vec{q}}} \right)^{\frac{p}{2}} e^{-g_{\vec{q}}(2n_{\vec{q}}+1)} J_p \left[2g_{\vec{q}} \sqrt{n_{\vec{q}}(n_{\vec{q}} + 1)} \right] \quad , \quad (4.12)$$

où $n_{\vec{q}}$ est comme précédemment donnée par la statistique de Bose-Einstein et J_p est la fonction de Bessel (du premier genre) d'ordre p . Des valeurs $p > 0$ ($p < 0$) peuvent être interprétées comme émission (absorption) de p phonons du mode \vec{q} pendant la transition optique, tandis que les recombinaisons sans création ni destruction de phonons sont décrites par $p = 0$.

Les aspects présentés ci-dessus ont des conséquences importantes sur l'émission d'une BQ unique. D'abord, l'abaissement de l'énergie du cristal par l'énergie du polaron conduit à un décalage globale de la raie d'émission vers le rouge. Si ce décalage ne peut pas, bien sûr, être mesuré expérimentalement, il est visible dans des calculs théoriques de la raie [135]. Plus important encore, des valeurs finies pour les probabilités (4.12) avec $p \neq 0$ donnent lieu à des répliques discrètes d'amplitude $W_{p\vec{q}}$ sur les flancs de la raie zéro-phonon (ZPL pour *zero-phonon line*). Une «aile phonon» apparaissant au flanc à basse énergie de la ZPL correspond à l'émission de phonons acoustiques pendant la transition, tandis qu'une autre aile du côté des hautes énergies provient de l'absorption de phonons acoustiques. En raison du facteur en puissance $p/2$ dans l'expression (4.12), la raie d'émission d'une BQ unique devient asymétrique, l'aile à basse énergie étant plus intense que la raie à haute énergie. L'asymétrie est d'autant plus grande que $n_{\vec{q}}$ est petit ; on attend donc une augmentation de l'asymétrie si la température est diminuée. A $T = 0$ K, l'absorption de phonons est devenue impossible puisqu'il n'y a plus de phonons dans le cristal, et l'aile à haute énergie disparaît complètement. Finalement, les probabilités (4.12) croissent avec la température, ce qui est la raison de l'augmentation de la contribution des ailes à l'émission de la BQ, pendant que la ZPL s'atténue progressivement.

Lorsque l'exciton se couple à une distribution discrète de N modes \vec{q}_i ($i = 1 \dots N$) d'énergie $\hbar\omega_{\vec{q}_i}$, le spectre peut être calculé selon [141]

$$I(h\nu) = \sum_{p_1 \dots p_N}^{\infty} W_{p_1} \dots W_{p_N} \cdot \delta(h\nu - E_0 + p_1 \hbar\omega_{\vec{q}_1} + \dots + p_N \hbar\omega_{\vec{q}_N}) \quad , \quad (4.13)$$

faisant intervenir l'énergie de la ZPL E_0 ainsi que les nombres p_i des phonons du mode \vec{q}_i qui sont impliqués dans la transition optique. La fonction (4.13) est souvent appelée *spectral shape function*.

Dans le paragraphe 4.1.3, nous allons appliquer le modèle présenté ci-dessus aux phonons acoustiques, pour lesquelles le cas général présenté de plusieurs modes \vec{q}_i d'énergies différentes $\hbar\omega_{\vec{q}_i}$ est réalisé. Ainsi nous modéliserons le quasicontinuum de phonons acoustiques par un nombre fini de modes de phonons \vec{q}_i . Cette procédure, utilisée en premier par

Besombes *et al.* [136], représente une généralisation de l’approximation d’un mode unique effectif [142] où le quasicontinuum de phonons acoustiques est modélisé par un mode unique. Ce dernier est choisi de manière à ce qu’il ait le même abaissement d’énergie du réseau que les multimodes.

Nous voulons attirer l’attention du lecteur sur l’analogie entre les constantes de couplage $g_{\vec{q}}$ qui ont été introduite par la relation (4.11) pour les phonons acoustiques et le facteur de Huang-Rhys S , défini d’origine pour les phonons optiques comme :

$$S = \sum_{\vec{q}} \frac{M_{\vec{q}}^2}{(\hbar\omega_{\text{LO}})^2} \quad (4.14)$$

En effet, surtout dans les semiconducteurs II-VI qui sont très polaires, il est connu que l’émission zéro-phonon d’excitons libres ou localisés est souvent accompagnée de répliques de phonon LO, provenant de l’émission de phonons LO pendant la transition optique. S donne le rapport des intensités intégrées entre la réplique et l’émission zéro-phonon. Sur des puits quantiques de ZnSe, Zhao *et al.* ont même pu mesurer la réplique du deuxième ordre [143]. Par rapport au facteur (4.14), les termes $g_{\vec{q}}$ dans la relation (4.11) peuvent être chacun considérés comme un facteur de Huang-Rhys pour un mode \vec{q} donné, dans le cas général où plusieurs modes, avec chacun une énergie $\hbar\omega_{\vec{q}}$ différente, sont présents.

4.1.2 Quelques résultats expérimentaux précédents

Dans la littérature, les ailes phonon dues aux phonons acoustiques apparaissent dans des calculs de spectres d’absorption de BQ faits par Takagahara [135]. Expérimentalement, elles ont été vues en premier sur des BQ CdTe [136, 137] faites au sein de notre laboratoire, mais aussi sur des BQ CdSe [44, 81] et très récemment sur des BQ III-V [139, 144]. La plupart de ces observations ont été faites en luminescence sur des BQ uniques. De plus, les ailes apparaissent dans des spectres d’excitation de photoluminescence sur des BQ uniques, à côté d’une réplique de phonon LO [44, 145]. Sur les BQ III-V, les ailes ont été d’abord observées plus indirectement par un déphasage initial très court du signal de mélange à quatre ondes [146], suivi d’un déphasage plus long qui correspond à la ZPL. Des ailes phonon ont été trouvées non seulement sur l’exciton, mais aussi sur le biexciton, par mélange à quatre ondes [147] de même que très récemment en μ -PL [144]. Dans le dernier cas, on a constaté une contribution des ailes plus importante pour le biexciton que pour l’exciton correspondant, ce qui a été attribué à l’interaction d’échange entre les deux excitons. La contribution des ailes à la raie d’émission dépend aussi du confinement des excitons dans la BQ : selon des calculs basés sur le modèle présenté ci-dessus, les facteurs $g_{\vec{q}}$ deviennent d’autant plus grands que la longueur de localisation excitonique diminue [136, 137, 144].

4.1.3 Résultats sur nos boîtes

BQ CdTe/ZnMgTe Dans ce paragraphe, nous allons montrer que l’incorporation de Mg dans les structures de BQ de tellurures peut contribuer à la réduction simultanée des deux processus d’interaction exciton – phonon, l’interaction inélastique et le couplage élastique. Cette réduction sera mise en évidence par une diminution des constantes de couplage γ_A et γ_O dans (4.10) et $g_{\vec{q}}$ dans (4.12). Afin de déterminer ces constantes de manière correcte, nous devons considérer le fait que, d’un côté, la ZPL élargie par l’interaction inélastique et, de l’autre, les ailes phonons liées au couplage élastique se chevauchent spectralement

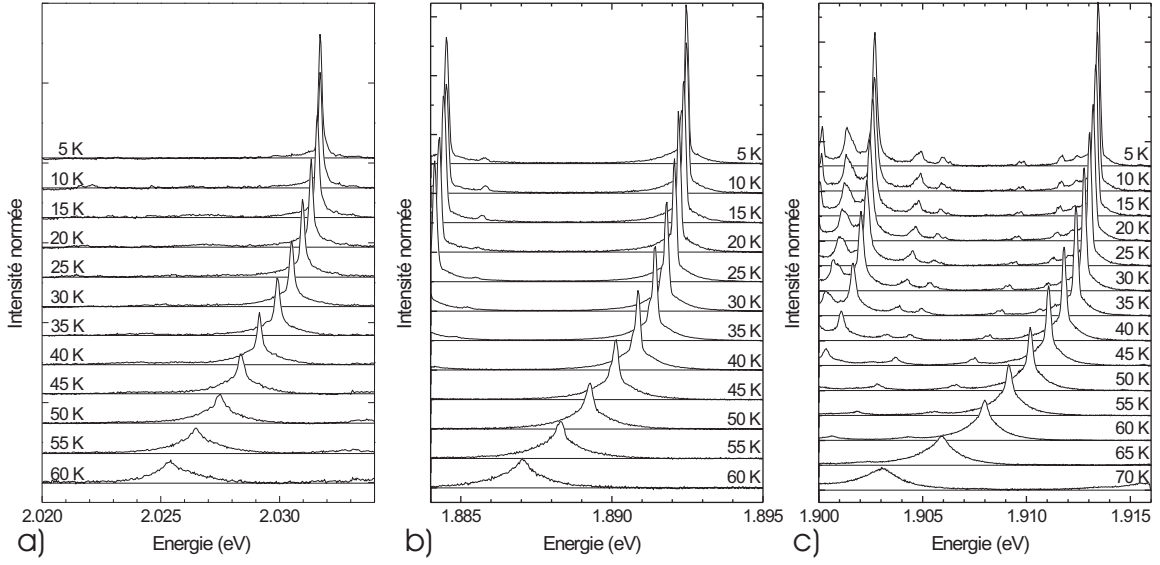


FIG. 4.2 – Spectres de PL de BQ uniques (a) CdTe/ZnTe (d’après la référence [136]), (b) CdTe/Zn_{0.8}Mg_{0.2}Te et (c) CdTe/Zn_{0.7}Mg_{0.3}Te en fonction de la température (conditions d’excitation 488 nm et 500 W/cm²). Les spectres sont normalisés par rapport à l’intensité intégrée de la raie unique.

et qu’il peut donc être difficile de faire la différence entre ces deux contributions. Dans les semiconducteur II-VI où les ailes sont bien prononcées, la séparation des deux contributions dans le spectre d’une BQ unique nécessite un traitement spécial des données expérimentaux, pour lequel nous allons d’abord faire une proposition, avant de passer aux résultats de l’incorporation du Mg dans les tellurures.

Les spectres de BQ uniques que nous allons considérer sont rassemblés dans la figure 4.2. Des BQ CdTe dans des matrices de Zn_{1-x}Mg_xTe ($x = 0.2, 0.3$) sont comparées à une BQ «classique» CdTe/ZnTe [136, 137]. Dans tous les cas la forme de la raie d’émission dévie progressivement du profil lorentzien lorsque la température est augmentée : les ailes phonon deviennent de plus en plus dominantes devant le pic central qui finit par disparaître totalement à une certaine température. On s’aperçoit que cette température seuil a tendance à augmenter avec la concentration de Mg dans les barrières, ce qui est une signature pour une diminution progressive du couplage exciton – phonon. Pour une analyse plus quantitative des processus de couplage nous devons séparer la ZPL des ailes phonon. Afin de surmonter la difficulté de cette séparation qui provient du recouvrement spectral de ces deux composantes, nous analysons les spectres de la figure 4.2 en ayant recours au modèle présenté ci-dessus décrivant le polaron. Avant de pouvoir comparer le spectre calculé (4.13), qui consiste en une série de lignes discrètes, aux données expérimentales, nous devons prendre en compte la largeur finie des transitions qui est dépendante de la température et liée à l’interaction inélastique avec les phonons. Puisque nous regardons ici la recombinaison d’excitons à partir de l’état fondamental des boîtes, cette interaction correspond concrètement à la diffusion des excitons vers les états excités des BQ par l’absorption de phonons acoustiques. Les fluctuations spectrales (voir paragraphe 3.3) contribuent également à la largeur spectrale finie, mais nous allons émettre l’hypothèse que cette contribution ne varie pas avec la température. En convoluant donc le spectre discret $I(h\nu)$ (4.13) avec une Lorentzienne $L(h\nu, w_L)$ d’une largeur à mi-hauteur (FWHM) w_L dépendante de la température, nous ob-

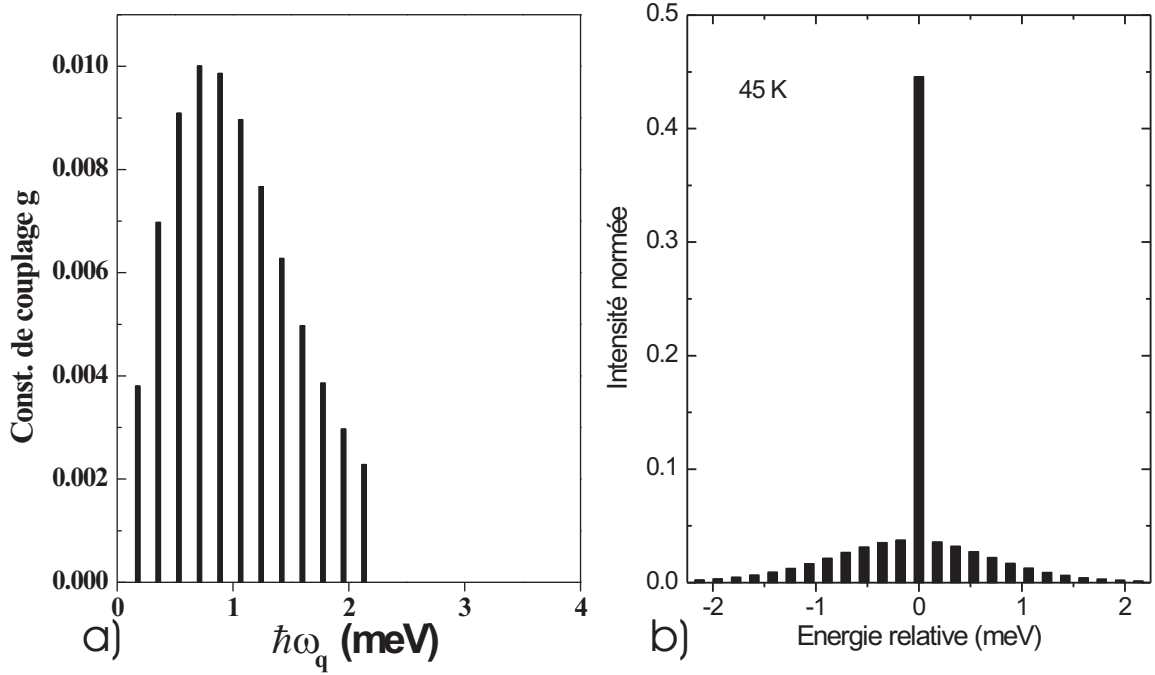


FIG. 4.3 – (a) Constantes de couplage g des 12 modes effectifs choisis pour la modélisation des spectres en fonction de l'énergie du mode. D'après la référence [88]. (b) Spectre discret I calculé selon le texte pour une température de 45 K.

tenons un spectre continu $C(h\nu)$ qui peut être comparé à la raie d'émission expérimentale. L'idée de base de notre traitement des données est de déterminer à chaque température la largeur w_L qui ajuste le spectre calculé $C(h\nu)$ au spectre expérimental.

Traitement des données Pour le calcul, nous approximations le quasicontinuum de modes des phonons acoustiques par $N = 12$ modes effectifs de largeur $\delta q = 6.75 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$ intervenant dans l'expression (4.13), ce qui conduit à des énergies de modes $\hbar\omega_{q_i} = i \cdot \hbar\delta\omega_q = i \cdot \hbar v_s \delta q$ ($i = 1, 2, \dots, 12$). Pour la vitesse de son v_s nous avons utilisé une valeur [132] de $4 \cdot 10^3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Les constantes de couplage g_{q_i} de ces modes [136] (figure 4.3a) ont été calculées avec les éléments de matrice (4.5) insérés dans (4.11). Un potentiel parabolique a été considéré pour le calcul de la fonction d'onde $|X\rangle$ de l'exciton localisé, qui intervient dans les éléments de matrice. Les détails de ce calcul se trouvent dans la référence [88]. Finalement, nous prenons en compte uniquement des processus élémentaires impliquant 0 et 1 phonons dans la fonction (4.13); dans la gamme de température considérée ($T \leq 60 \text{ K}$), ceci signifie que nous négligeons moins de 10% de tous les processus. Avec toutes ces hypothèses et simplifications, le spectre discret $I(h\nu)$ se calcule avec ($i = 1, 2, \dots, 12$)

$$\begin{aligned}
 W_{0_i} &= 1 - W_{1_i} - W_{-1_i} \\
 I(0) &= \prod_{j=1}^{12} W_{0_j} \\
 I(\hbar\omega_{q_i}) &= \frac{W_{-1_i}}{W_{0_i}} \prod_{j=1}^{12} W_{0_j}
 \end{aligned}$$

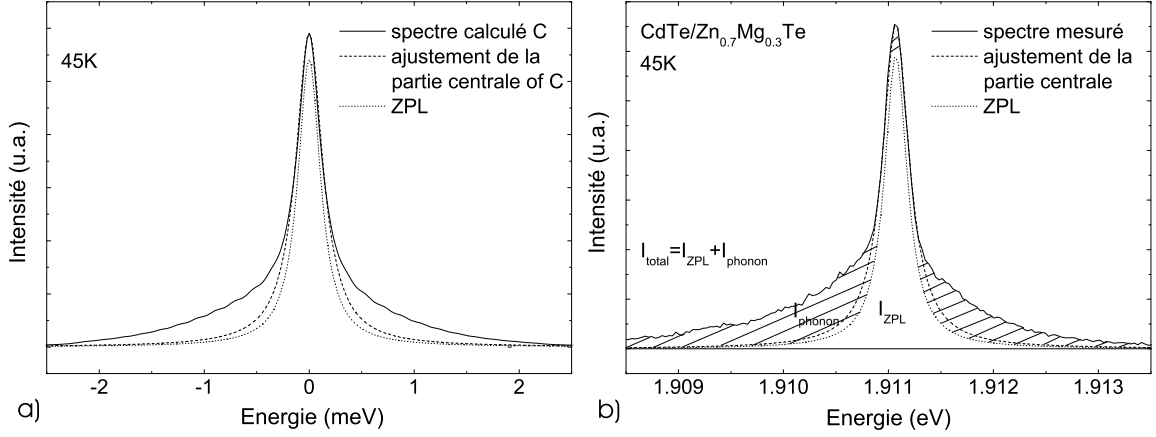


FIG. 4.4 – (a) Spectre continu C à 45 K, calculé par convolution du spectre discret I (figure 4.3b) avec la ZPL (courbe en pointillés). La courbe en tirets représente un ajustement de la partie centrale de C . La ZPL, dont le calcul est détaillé dans le texte, correspond à la BQ de la figure 4.4b. (b) Spectre mesuré de PL de la BQ dans la figure 4.2c à 45 K. Les courbes en pointillés et en tirets correspondent à celles de la figure 4.4a.

$$I(-\hbar\omega_{q_i}) = \frac{W_{1_i}}{W_{0_i}} \prod_{j=1}^{12} W_{0_j} \quad ,$$

où les probabilités d'absorption et d'émission d'un phonon q_i , respectivement W_{-1_i} et W_{1_i} , sont calculées avec la relation (4.12) ; pour la probabilité W_{0_i} que la transition n'implique pas de phonon q_i , nous utilisons le fait que la somme de toutes les probabilités est égale à 1. Pour le calcul du spectre continu $C(h\nu) = I(h\nu) * L(h\nu)$, $I(h\nu)$ étant une succession de pics de Dirac, la convolution s'écrit simplement en tant que somme :

$$C(h\nu) = I(0)L(h\nu) + \sum_{i=1}^{12} I(\hbar\omega_{q_i})L(h\nu - \hbar\omega_{q_i}) + \sum_{i=1}^{12} I(-\hbar\omega_{q_i})L(h\nu + \hbar\omega_{q_i}) \quad (4.15)$$

La figure 4.4a montre un spectre $C(h\nu)$ calculé pour une température de 45 K. Le spectre discret correspondant est représenté dans la figure 4.3b. La ZPL (courbe en pointillés) utilisée pour le calcul de $C(h\nu)$ est comparée à un ajustement de la partie centrale de $C(h\nu)$ (courbe en tirets) avec une Lorentzienne. Nous pouvons clairement constater que cet ajustement surestime et l'intensité intégrée et la FWHM w_L de la ZPL. Ainsi, surtout à des températures élevées, il n'est pas correct de déterminer ces valeurs directement par un simple ajustement du spectre mesuré avec une fonction appropriée. Ceci reste aussi valable si l'on restreint l'ajustement à la partie centrale du spectre. La détermination de w_L nécessite plutôt un calcul dans lequel on part de la largeur mesurée w_{exp} d'une raie unique. Pour des températures pas trop élevées nous pouvons déterminer la FWHM w_{exp} d'une raie de PL expérimentalement en ajustant sa partie centrale avec une Lorentzienne (courbe en tirets dans la figure 4.4b)¹. Ensuite nous devons déterminer w_L , de sorte que le spectre calculé $C(h\nu, w_L)$ ait la même FWHM que la raie de luminescence obtenue

¹A des températures plus élevées ($T \gtrsim 55$ K), lorsque les ailes phonon deviennent trop importantes, la FWHM w_{exp} de l'ajustement lorentzien serait assez différent de la FWHM de la raie unique.

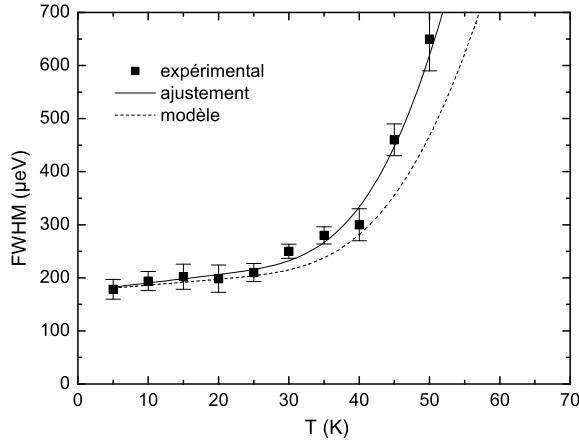


FIG. 4.5 –
FWHM de la raie unique de la figure 4.2a en fonction de la température, avec un ajustement selon l'expression (4.10) (courbe en continu). La courbe en tirets décrit la FWHM de la ZPL calculée selon notre modèle.

expérimentalement. On doit alors résoudre numériquement l'équation

$$C(w_{\text{exp}}/2, w_{L_0}, T_0) = \frac{C(0, w_{L_0}, T_0)}{2} \quad , \quad (4.16)$$

qui identifie la FWHM du spectre calculé à la valeur expérimentale w_{exp} , pour obtenir w_{L_0} à une certaine température T_0 .

Après le calcul de w_L à partir de w_{exp} , nous voulons déterminer aussi l'intensité intégrée de la ZPL. D'un point de vue théorique, nous connaissons le rapport entre les intensités intégrées de la ZPL et de la Lorentzienne qui décrit la partie centrale de $C(h\nu)$ (les deux courbes dans la figure 4.4a) : le maximum à l'origine d'une Lorentzienne d'intensité intégrée A et de FWHM w est donné par $L(0) = 2A/\pi w$; or le terme A_L que l'on insère dans le calcul peut être choisi librement, et w_L et w_{exp} sont connus. En identifiant le maximum $L_{\text{exp}}(0)$ de l'ajustement de la partie centrale de $C(h\nu)$ à justement $C(0)$, nous pouvons trouver A_{exp} selon

$$A_{\text{exp}} = \frac{\pi w_{\text{exp}} C(0, w_L)}{2} \quad , \quad (4.17)$$

représentant aussi le rapport des intensités recherchées si l'on pose $A_L = 1$. Puisque l'intensité intégrée de l'ajustement de la partie centrale est un paramètre qui peut être déduit directement à partir du spectre expérimental, nous pouvons, avec l'expression (4.17), connaître l'intensité intégrée de la ZPL correspondante (I_{ZPL} dans la figure 4.4b). Ainsi, ensemble avec sa FWHM w_L , la ZPL est déterminée de manière non ambiguë. A titre d'exemple, la figure 4.4b montre la raie expérimentale de la BQ de la figure 4.2c à 45 K, ensemble avec l'ajustement lorentzien et la ZPL calculée. Nous remarquons un excellent accord entre les spectres mesuré et calculé. Il faut souligner que l'identification d'un simple ajustement de la partie centrale de la raie unique à la ZPL surestimerait systématiquement l'intensité intégrée de la ZPL et sousestimerait en conséquence la contribution des ailes phonon à la raie de luminescence.

La présence des ailes phonon n'affecte pas seulement la FWHM et l'intensité intégrée de la ZPL, mais aussi la détermination correcte des constantes de couplage γ_A et γ_O dans la relation (4.10). Dans les figures 4.5 et 4.6, la FWHM calculée des ZPL des différentes BQ de la figure 4.2 est comparée à la FWHM mesurée de leur raie de luminescence. Des ajustements par l'expression (4.10) sont également représentés, donnant les valeurs pour les constantes de couplage qui sont rassemblées dans le tableau 4.1. Nous avons fait les ajustements en supposant une énergie de phonon LO $\hbar\omega_{\text{LO}} = 23.0 \pm 0.3$ meV, valeur qui

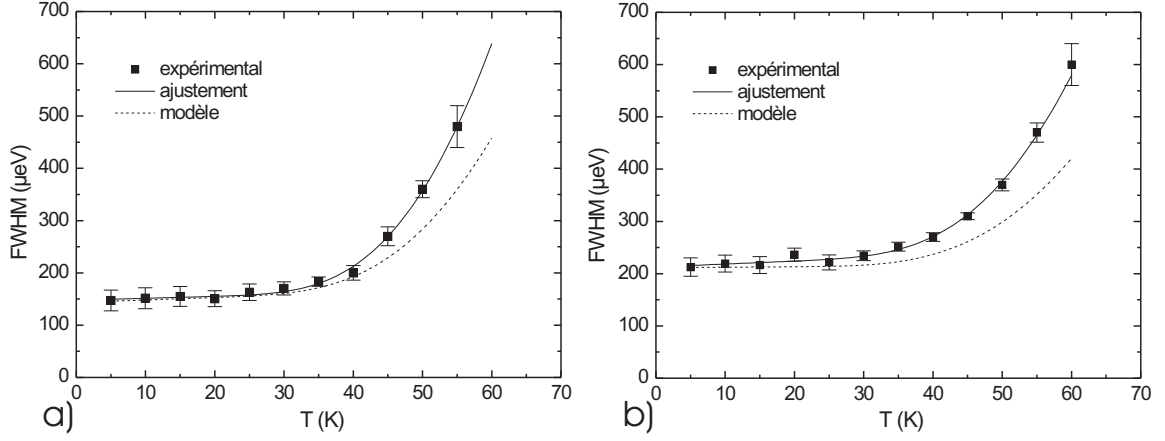


FIG. 4.6 – *FWHM* des raies uniques (a) de la figure 4.2b et (b) de la figure 4.2c en fonction de la température, avec des ajustements selon l'expression (4.10) (courbes en continu). Les courbes en tirets décrivent la *FWHM* des ZPL calculées selon notre modèle.

ajustement	γ_A [$\mu\text{eV/K}$]		γ_O [meV]	
	simple	modèle	simple	modèle
CdTe/ZnTe	1.6 ± 0.7	1.1	76 ± 11	49
CdTe/Zn _{0.8} Mg _{0.2} Te	0.4 ± 0.2	0.4	40 ± 2	24
CdTe/Zn _{0.7} Mg _{0.3} Te	0.6 ± 0.2	0.1	28 ± 1	17

TAB. 4.1 – *Constantes de couplage de l'interaction inélastique exciton – phonon déduite des figures 4.5 et 4.6, si nous ajustons directement les données expérimentales («simple») ou si nous considérons les corrections apportées par notre modèle («modèle»).*

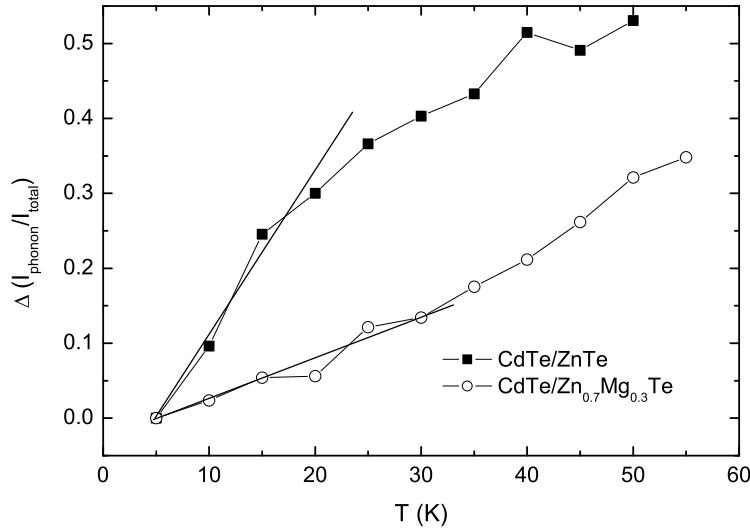


FIG. 4.7 – Variation relative de l'intensité intégrée des ailes phonon acoustique pour les BQ des figures 4.2a et 4.2c en fonction de la température. Les lignes sont un repère.

a été mesurée sur nos propres structures [148]. On peut s'apercevoir que la contribution des ailes phonon à la partie centrale de la raie unique entraîne une surestimation non seulement de la FWHM, mais aussi de γ_A et γ_O déduites d'un ajustement simple des données expérimentales. Nous devons donc souligner qu'en présence d'ailes phonon, il est incorrect de déduire les constantes du couplage inélastique directement par un simple ajustement de la partie centrale de la raie unique. La détermination de ces constantes oblige à séparer la ZPL des ailes phonon. Notons que l'importance de la correction donnée par notre modèle dépend de la largeur de la raie de luminescence étudiée : dans le cas d'un pic «étroit» (CdTe/Zn_{0.8}Mg_{0.2}Te, $w(0) = 144 \mu\text{eV}$), γ_A n'est pas modifié, tandis que pour un pic «large» (CdTe/Zn_{0.7}Mg_{0.3}Te, $w(0) = 211 \mu\text{eV}$), la correction réduit la valeur de γ_A de 83%.

Influence du Mg Nous voulons à présent discuter l'influence de l'incorporation du Mg dans les barrières sur les processus inélastique et élastique de l'interaction exciton – phonon. En ce qui concerne l'interaction inélastique, regardons les valeurs des constantes de couplage corrigées par notre modèle dans le tableau 4.1. On peut constater que la diffusion avec les phonons acoustiques *de même que* optiques est progressivement réduite lorsque la concentration de Mg est augmentée. Cette tendance a été confirmée par l'étude d'autres BQ de CdTe/Zn(Mg)Te qui ne sont pas présentées ici.

Pour une discussion quantitative du couplage élastique, nous voulons déduire l'intensité intégrée des ailes phonon à partir des spectres expérimentaux de la figure 4.2. Pour cela nous avons déterminé systématiquement les intensités intégrées de la raie de luminescence ainsi que de la Lorentzienne décrivant sa partie centrale en fonction de la température. A partir de l'ajustement lorentzien nous calculons l'intensité intégrée de la ZPL (I_{ZPL} dans la figure 4.4b) comme expliqué ci-dessus. Finalement la valeur I_{ZPL} est soustrait de l'intensité intégrée totale I_{total} de la raie unique afin d'obtenir la contribution des ailes phonon I_{phonon} . La figure 4.7 montre la variation relative de I_{phonon} , normalisée par rapport à l'intensité

totale $I_{\text{total}} = I_{\text{ZPL}} + I_{\text{phonon}}$, en fonction de la température². On peut voir que la croissance de I_{phonon} avec la température est moins prononcée (en particulier pour $T \lesssim 20$ K) pour l'échantillon avec 30% de Mg que pour celui sans Mg. En d'autres mots, la forme de la raie unique à basse température est moins modifiée par les ailes phonon si la température est augmentée lorsque du Mg est incorporé dans les barrières. Selon l'équation (4.12), le seul paramètre qui peut être responsable pour la pente moins prononcée dans la figure 4.7 est la constante de couplage $g_{\vec{q}}$, qui est en tout apparence diminuée par l'incorporation du Mg pour chaque mode \vec{q} .

Discussion Par la suite, nous voulons proposer un scénario pour l'influence du Mg sur les propriétés structurales des BQ CdTe/Zn_{1-x}Mg_xTe afin d'expliquer leurs propriétés optiques en terme d'interaction exciton – phonon que nous venons de présenter. Il n'est pas évident *a priori* qu'une réduction des ailes phonon acoustique soit accompagnée d'une diminution *simultanée* de la diffusion par les phonons acoustiques et optiques. En fait, ceci est un résultat de deux effets particuliers que l'incorporation du Mg a sur le système CdTe/Zn_{1-x}Mg_xTe. Ces effets concernent la *taille* des BQ et le *confinement* des porteurs à l'intérieur des boîtes.

Quant à la taille, une augmentation de concentration de Mg dans les barrières diminue le désaccord de maille avec la couche de CdTe (voir paragraphe 1.1). En conséquence, l'épaisseur de la couche de CdTe doit être augmentée pour induire la formation des BQ [38]. En effet, des images d'AFM sous ultra-vide de BQ CdTe/Zn(Mg)Te non encapsulées montrent que l'incorporation du Mg conduit à des BQ légèrement plus grandes lorsque la quantité de CdTe déposée est augmentée, alors que la densité de BQ reste essentiellement inchangée [37]. Une taille des BQ plus grande conduit à une réduction des constantes de couplage $g_{\vec{q}}$ [136,137,144] et, par conséquent, à des ailes phonon moins prononcées lorsqu'on augmente la température.

Pour expliquer la diminution de l'interaction inélastique, on doit supposer que la séparation énergétique entre l'état fondamental et les états excités les plus proches dans la BQ soit augmentée par l'incorporation du Mg. En général, cette séparation dépend de deux paramètres, à savoir la taille et le confinement des BQ. L'augmentation de la taille que nous venons de discuter aboutirait à l'effet contraire d'une diminution de l'énergie de séparation. Par contre, cette augmentation, étant petite, n'a pas une grande influence sur la diffusion par les phonons. Plus important encore, l'augmentation apparaît surtout selon l'axe de croissance, puisque l'épaisseur de la couche de CdTe est augmentée. Or, l'axe de croissance représente l'axe selon laquelle l'étendue des BQ est la plus petite. En conséquence, l'augmentation de la *taille* n'a qu'une faible influence sur les états excités les plus bas qui sont contrôlés par le confinement dans le plan de croissance. D'un autre côté, comme nous allons voir dans le prochain paragraphe, l'incorporation du Mg dans les barrières conduit à un meilleur *confinement* dans les BQ puisque MgTe a une plus grande bande interdite que ZnTe. Ceci n'est pas seulement valable pour le confinement selon l'axe de croissance, mais aussi (avec une ampleur moins grande) pour le confinement dans le plan, comme illustré plus tard par le fait qu'une intensité intégrée de raies uniques de CdTe/ZnMgTe décroît moins rapidement lorsque la température est augmentée. Finalement, le confinement plus fort l'emporte sur la taille plus grande, entraînant une augmentation de la séparation énergétique entre les états de boîte et ainsi une réduction de l'interaction inélastique.

²Nous donnons uniquement les résultats sur les BQ des figures 4.2a et 4.2c, puisque la BQ de la figure 4.2b est en fait un doublet d'asymétrie à peine résolu, ce qui complique le traitement des données.

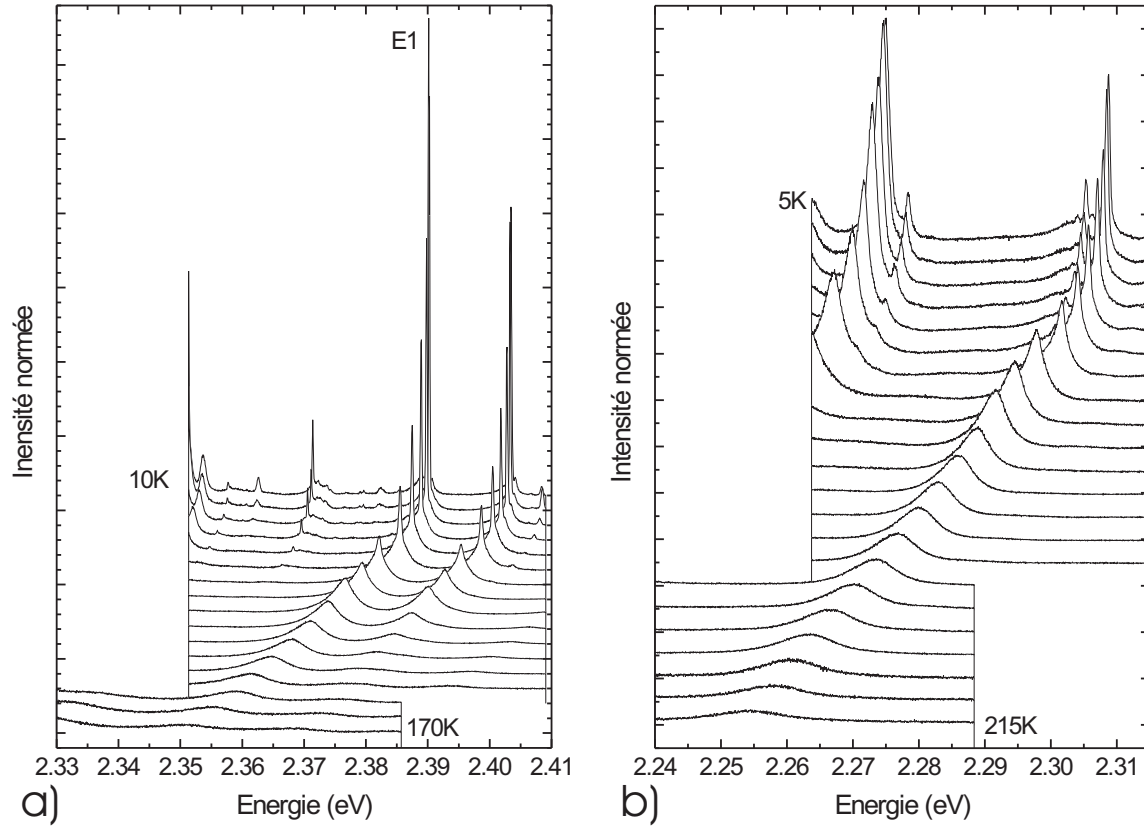


FIG. 4.8 – Spectres de PL de BQ uniques CdSe/ZnSe en fonction de la température (conditions d'excitation 458 nm et (a) 270 W/cm² resp. (b) 170 W/cm²). Les spectres sont pris tous les 10 K et normalisés par rapport à l'intensité intégrée de la raie unique.

BQ CdSe/ZnSe Dans ce qui suit, nous voulons brièvement comparer les ailes phonon de BQ CdSe/ZnSe à celles observées sur les tellurures. Les BQ que nous allons considérer sont représentées dans la figure 4.8. Les boîtes de la figure 4.8a montrent des ailes phonon bien propres, et typiques des séléniures, que nous avons trouvées aussi sur beaucoup d'autres raies uniques ; malheureusement, à plus hautes températures, les raies de la figure 4.8a ne sont plus bien séparées spectralement et sont superposées d'un fond continu important. C'est pour cela que pour venir à des conclusions dans la gamme des très hautes températures à la fin de ce paragraphe, nous aurons recours à la BQ de la figure 4.8b qui reste spectralement bien séparée de tout autre signal. Ainsi son émission a aisément pu être suivie jusqu'à la température remarquablement élevée de 215 K.

La figure 4.9 compare les ailes phonon de BQ CdSe et CdTe à deux températures différentes. Nous pouvons constater premièrement que les ailes sont beaucoup plus larges dans les séléniures ; le lecteur notera que nous avons choisi la même échelle dans tous les spectres pour permettre facilement cette constatation. Ensuite, l'asymétrie des ailes est plus prononcée dans les BQ CdSe, ce qui est particulièrement bien visible à basse température, où l'aile à basse énergie est bien plus visible. En se rappelant la relation (4.12), nous remarquons que ces deux points sont étroitement liés : pour que l'asymétrie soit importante, il faut que le nombre d'occupation $n_{\bar{q}}$ soit petit, et par conséquent l'énergie des phonons grande ; c'est effectivement ce que l'on constate puisque les ailes sont plus larges. Qualita-

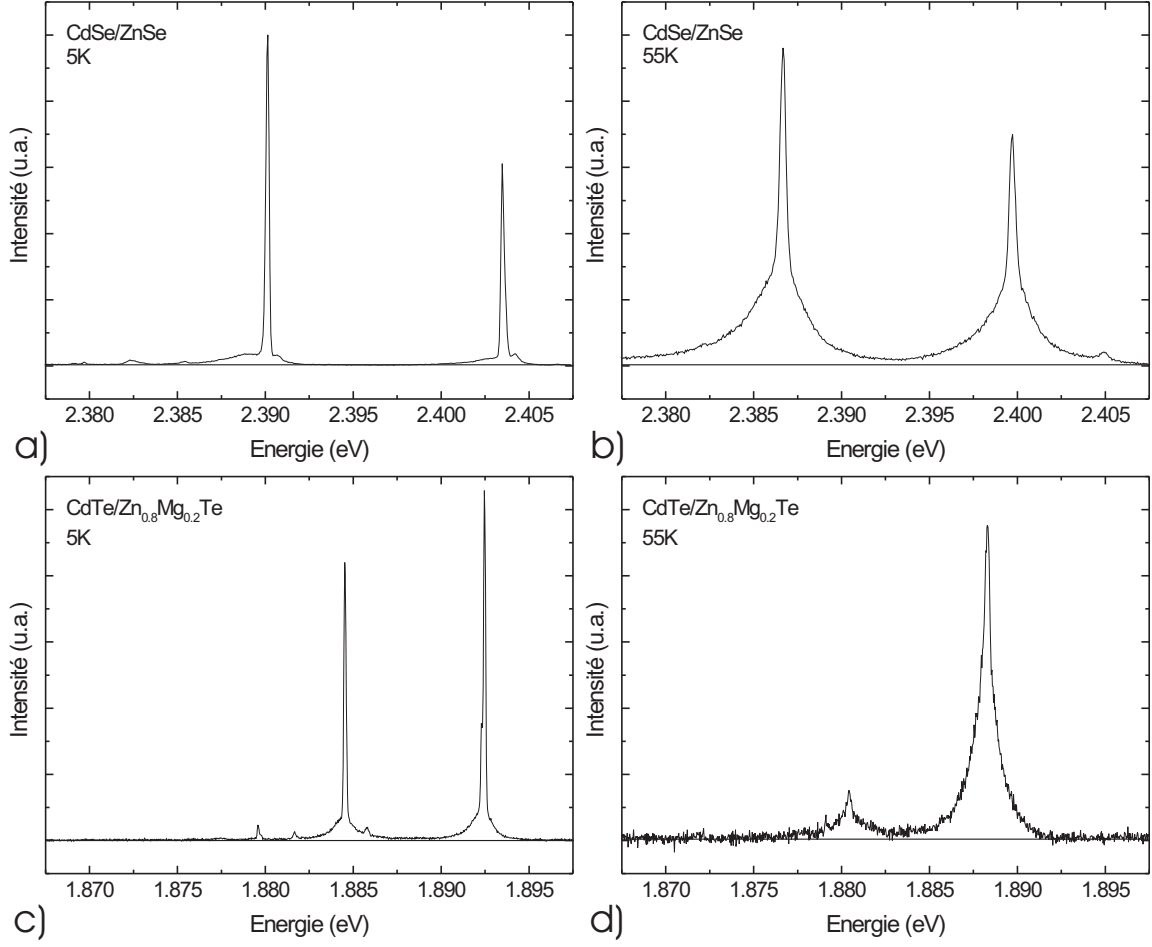


FIG. 4.9 – Comparaison entre des spectres de BQ CdSe de la figure 4.8a à (a) 5 K et (b) 55 K avec des spectres de BQ CdTe de la figure 4.2b aux mêmes températures (c)-(d).

tivement, une énergie moyenne $\hbar\omega$ de phonons acoustiques plus grande dans les sélénures que dans tellurures peut être comprise de la manière suivante : lorsqu'on considère, pour simplifier, la fréquence ω d'un oscillateur harmonique $\sqrt{D/m}$, la masse atomique m d'un atome de Se (79.0 u) est effectivement beaucoup plus petite que celle d'un atome de Te (127.6 u). Une argumentation sur la constante de raideur D va dans le même sens, bien que, dans le contexte des réseaux cristallins, on considère le module d'Young Y plutôt que la constante D : Y est en effet plus grand dans les sélénures (CdSe et ZnSe) que dans les composés correspondants de tellurures [149]. Avec les deux arguments, on peut s'attendre à une fréquence et donc une énergie de phonons plus importante dans CdSe/ZnSe.

Une discussion plus quantitative en analogie avec ce que nous avons présenté sur les tellurures ci-dessus a cependant échoué sur les raies uniques de sélénures. En toute apparence, une modélisation moins simplifiée s'impose pour un accord satisfaisant entre expérience et simulation : en considérant en particulier le terme quadratique dans l'hamiltonien d'interaction exciton – phonon en plus du terme linéaire (4.1), Muljarov *et al.* ont obtenu, par des calculs d'absorption d'une BQ unique, des ailes phonon très similaires à celles dans la figure 4.9a et b, incluant une asymétrie très prononcée à basse température [150].

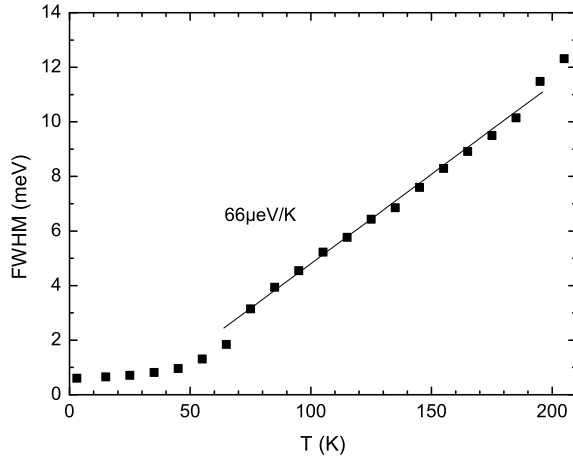


FIG. 4.10 –
FWHM de la raie unique dans la figure 4.8b déduite de la partie centrale de la raie à $T < 70$ K et des ailes phonon à $T > 70$ K.

A plus haute température, la ZPL disparaît complètement et le spectre d'une BQ unique comporte uniquement les ailes phonon qui déterminent alors la largeur spectrale de son émission. Puisque dans cette gamme de température, le couplage élastique avec les phonons acoustiques est en effet la contribution majeure à l'élargissement d'une raie unique (par rapport aux fluctuations spectrales du paragraphe 3.3 par exemple), c'est la FWHM des ailes phonon, comparée à la séparation exciton – biexciton, qui détermine la température maximale de fonctionnement de notre émetteur à un photon. C'est pourquoi nous voulons maintenant nous intéresser à la FWHM de la raie unique de la figure 4.8b dont l'évolution avec la température est représentée dans la figure 4.10. Nous pouvons constater qu'après la montée habituelle (linéaire, puis exponentielle) selon la relation (4.10) la FWHM augmente de façon linéaire à partir de 70 K. Ceci a pu être confirmé par la BQ de la figure 4.8a malgré la gamme de température plus petite. Le petit décrochement vers 70 K provient du fait que pour $T > 70$ K, la FWHM de l'émission n'est plus déterminée par un ajustement de la partie centrale du spectre, mais à partir d'un ajustement³ des ailes phonon. En extrapolant les données à 300 K, nous trouvons une FWHM de 18 meV. Cette valeur est en effet inférieure aux séparations exciton – biexciton de 20.0 à 24.6 meV que nous avons trouvées dans le paragraphe 3.5. De ce point de vue, nous pouvons donc affirmer que le fonctionnement à température ambiante d'un émetteur à un photon basé sur une BQ unique CdSe/ZnSe est possible, pourvu que le signal émis soit suffisant. Ceci est un grand avantage des BQ CdSe par rapport aux BQ de tellurures, puisqu'un émetteur à un photon basé sur ces dernières est limité à des températures inférieures à la température ambiante. En effet, un traitement analogue sur une BQ unique de CdTe nous donne une FWHM de 19.4 meV à 300 K, ce qui est inférieur à la séparation X – XX de 13.6 meV trouvée auparavant. Néanmoins la boîte de CdTe en question (figure 4.23c, voir prochain paragraphe) nous a permis, contrairement aux exemples des figures 4.5 et 4.6, d'atteindre le régime linéaire de la FWHM de l'émission, après avoir considérablement amélioré le confinement des porteurs dans la boîte et, en conséquence, la tenue en température de la raie d'émission correspondante. Le prochain paragraphe montre comment nous y sommes parvenus.

³Nous avons ajusté avec une Lorentzienne, car de manière phénoménologique, une raie unique devient lorentzien à très haute température [139]. Il faut souligner que cette Lorentzienne n'a rien à voir avec les ajustements lorentzien discutés précédemment.

4.2 Amélioration du confinement excitonique

Lorsqu'on augmente la température, les porteurs dans les BQ finissent par s'en échapper par thermoactivation, puis courent le risque de se recombiner de façon non radiative. Puisqu'il s'agit de faire fonctionner notre émetteur à un photon à la plus haute température possible, nous devons nous demander comment les porteurs sont confinés dans les boîtes et essayer d'améliorer ce confinement.

4.2.1 Rappels théoriques

Une caractéristique bien connue du confinement est l'énergie d'activation E_a . Elle représente la barrière de potentiel que les excitons doivent surmonter avant de s'échapper des boîtes et de se recombiner par des canaux non radiatifs. Nous la présenterons par la suite. Un échappement des BQ signifie aussi un changement de dimensionnalité : au confinement 3D succède un confinement 1D, en considérant la présence d'une couche de mouillage. C'est pourquoi, dans un deuxième temps, nous discuterons aussi comment la méthode expérimentale du temps de déclin peut nous renseigner sur la dimensionnalité des excitons.

Energie d'activation De manière traditionnelle [25,136], on tente souvent d'obtenir l'énergie d'activation par un ajustement de la courbe de l'intensité intégrée du signal en fonction de la température par la loi d'Arrhenius.

Des excitons présents dans un semiconducteur peuvent se recombiner de façon radiative, avec un taux $1/\tau_r$, ou non radiative, avec un taux $1/\tau_{nr}$. Ces deux processus contribuent à une diminution de la population n d'excitons. Si l'on suppose un taux de génération G , son évolution temporelle est donnée par :

$$\frac{dn}{dt} = G - \frac{n}{\tau_r} - \frac{n}{\tau_{nr}} =: G - \frac{n}{\tau} \quad (4.18)$$

Cette équation définit le temps de déclin τ que nous pouvons mesurer directement par la (μ -)TRPL exposée dans le paragraphe 2.2. Dans le cas d'une excitation continue, nous devons considérer le régime stationnaire, où $dn/dt = 0$ et $n = G\tau$. L'intensité du signal accumulé pendant un temps d'intégration Δt sur un dispositif expérimental d'efficacité de collection η vaut alors

$$I = \eta \Delta t \frac{n}{\tau_r} = \frac{\eta G \Delta t}{\tau_r / \tau} = \frac{\eta G \Delta t}{1 + \tau_r / \tau_{nr}} \quad , \quad (4.19)$$

où nous avons utilisé la définition (4.18) de τ ($1/\tau = 1/\tau_r + 1/\tau_{nr}$). Souvent [151], τ_{nr} peut se mettre sous la forme $\tau_{nr} = \tau_{nr}^0 \exp(E_a/kT)$. En posant $I_0 = \eta G \Delta t$ et $C = \tau_r / \tau_{nr}^0$, on trouve finalement la relation d'Arrhenius :

$$I = \frac{I_0}{1 + C e^{-\frac{E_a}{kT}}} \xrightarrow{T \rightarrow \infty} \frac{I_0}{C} e^{\frac{E_a}{kT}} \quad \text{si } C \gg 1 \quad (4.20)$$

La forme de cette relation à hautes températures suggère de pouvoir déduire E_a directement par la pente de $\ln(I)$ en fonction de $1/T$. Par contre, comme nous allons voir à la fin de ce paragraphe, τ_r , et en conséquence C , ne sont généralement pas constants : pour un puits quantique, ou même pour des boîtes interconnectées par une couche de mouillage (puisque nous considérons des hautes températures), τ_r croît linéairement avec T , ce qui mène à une surestimation de E_a si, malgré tout, on s'acharne à l'obtenir avec la relation (4.20). De plus, même si τ_r est constant, il faut noter que la mesure de I est une façon assez indirecte pour

accéder à E_a : il faut prendre soin à ce que le préfacteur I_0 , donc les conditions d'excitation et de collection, ne varient pas pendant toute la mesure, ce qui peut représenter un défi considérable en particulier pour des expériences en fonction de la température, en raison de la dilatation thermique, de la longue durée etc.

C'est pour cela que l'on peut s'intéresser à une autre méthode expérimentale pour accéder à E_a de manière plus directe, à savoir le temps de déclin [151]. En reprenant sa définition $1/\tau = 1/\tau_r + 1/\tau_{nr}$, nous pouvons distinguer deux cas :

- à basse température, les excitons ont relativement peu de chance de rencontrer un défaut et de s'y recombiner non radiativement : $1/\tau_r \gg 1/\tau_{nr}$. Les recombinaisons radiatives dominent alors :

$$\tau \approx \tau_r \quad (T \rightarrow 0) \quad (4.21)$$

- à haute température, les excitons peuvent facilement s'échapper vers la barrière ou la couche de mouillage et ont une grande mobilité, ce qui rend la recombinaison non radiative beaucoup plus probable : $1/\tau_r \ll 1/\tau_{nr}$. Ce sont les mécanismes non radiatifs qui l'emportent :

$$\tau \approx \tau_{nr} = \tau_{nr}^0 e^{\frac{E_a}{kT}} \quad (T \rightarrow \infty) \quad (4.22)$$

Ici nous avons utilisé l'expression de τ_{nr} introduite ci-dessus. Nous voyons alors que l'analyse du temps de déclin à haute température permet une mesure directe de l'énergie d'activation E_a .

Temps de déclin Nous avons mentionné que dans un puits quantique, le temps radiatif τ_r croît avec la température. La raison physique pour ce comportement est qu'en raison de la conservation de l'impulsion, seuls les excitons avec un vecteur d'onde proche de zéro peuvent se recombiner radiativement. Une augmentation de la température disperse par contre la population des excitons vers des vecteurs d'onde plus élevés en raison de l'interaction avec les phonons acoustiques. Un exciton thermoactivé doit alors relaxer de nouveau vers des vecteurs d'onde proche de zéro avant de pouvoir se recombiner de façon radiative, ce qui conduit à un rallongement notable de son temps radiatif τ_r . De manière plus quantitative, il faut que le vecteur d'onde dans le plan k_{\parallel} de l'exciton soit inférieur ou égal au vecteur d'onde du photon k_{γ} pour que la recombinaison radiative puisse avoir lieu. On trouve alors que ceci conduit à une croissance linéaire de τ_r avec la température selon [152]

$$\tau_r = \frac{\tau_r^0 kT}{E_{cin}^{max}} \propto T \quad , \quad (4.23)$$

faisant intervenir le temps radiatif intrinsèque τ_r^0 du puits à 0 K ($k_{\parallel} = 0$) et l'énergie cinétique maximale E_{cin}^{max} des excitons qui peuvent encore se recombiner radiativement, donnée par

$$E_{cin}^{max} = \frac{\hbar^2 k_{\parallel}^{max2}}{2M} \quad , \quad (4.24)$$

avec M , masse de l'exciton libre dans le puits. Le vecteur d'onde maximal k_{\parallel}^{max} est relié à l'énergie de luminescence E_{PL} du puits selon

$$k_{\parallel}^{max} = k_{\gamma} = n \frac{\omega_{\gamma}}{c} = n \frac{E_{PL}}{\hbar c} \quad , \quad (4.25)$$

avec n , indice optique et c , vitesse de lumière dans le vide. En calculant E_{cin}^{max} pour nous échantillons, nous trouvons que pour des températures supérieures à ~ 2 K, seule une petite

fraction des excitons libres peuvent se recombiner radiativement. Par conséquent, la montée du temps de déclin associée interviendra dans toute la gamme de température étudiée.

Pour des BQ, du fait de la discrétisation des niveaux d'énergie et donc de l'absence d'états excitoniques juste au-dessus de l'état fondamental, un temps radiatif constant est attendu aux basses températures. Nous voyons alors qu'en plus de l'énergie d'activation E_a déterminée à des températures élevées dans le régime non radiatif, l'analyse du temps de déclin dans le régime radiatif peut nous renseigner sur la dimensionnalité de la nanostructure semiconductrice luminescente.

4.2.2 Quelques résultats expérimentaux précédents

Dans la littérature, un temps de déclin τ parfaitement constant dans le domaine des basses températures a été trouvé sur des ensembles de BQ CdTe/ZnTe [25] (pour $T \leq 20$ K), CdTe/ZnMgTe [38] (pour $T \leq 40$ K) ainsi que sur une BQ unique de CdSe/ZnSe [97] (pour $T \leq 35$ K). Pour des températures plus hautes (mais avant le régime non radiatif (4.22)), tous ces cas montrent une croissance linéaire de τ avec la température, ce qui a été attribué à la présence d'une couche de mouillage interconnectant les BQ et le transfert thermoactivé inter-boîte via la couche de mouillage [25, 38, 153]. Alternativement, un peuplement thermoactivé d'états excités de BQ avec des temps radiatifs plus longs a été mentionné [97]. Le paragraphe 4.2.3 montrera, cependant, que même des états excités avec un temps de vie *plus court* peuvent entraîner une augmentation de τ dans une certaine gamme de température. Notons aussi que si l'on parvient à éviter la formation d'une couche de mouillage, on peut observer un temps de déclin constant jusqu'au début du régime non radiatif [153].

Un facteur supplémentaire peut avoir une influence sur le temps de déclin : jusqu'ici, nous avons toujours raisonné en terme de temps de vie dans une BQ ou dans un puits, alors que l'importance de *transitions croisées*, entre un porteur délocalisé dans la couche de mouillage et un porteur localisé dans la BQ, a été démontrée récemment [154]. En raison de la nature indirecte (en général dans l'espace réel de même que réciproque) de ces transitions, on attend une faible force oscillateur et donc un temps de vie long. Des calculs de la probabilité d'absorption [154] de même que des expériences de μ -excitation de photoluminescence sur des BQ uniques de InGaAs [155] ont montré que ces transitions sont responsables d'un fond continu qui, à partir d'une certaine énergie E_{dc} au dessus de la transition fondamentale, se superpose avec les autres raies venant des états excités. Une explication plus ancienne de ce fond par des transitions (directes) dans la queue de bande de la couche de mouillage [156, 157] sont peu probables, car le fond se rapproche beaucoup trop de la transition fondamentale, sortant du domaine que l'on pourrait raisonnablement expliquer par des fluctuations d'épaisseur de la couche de mouillage. D'autres observations, notamment une valeur de E_{dc} ne variant pas de boîte à boîte malgré leurs énergies d'émission différentes [155], parlent en faveur d'un phénomène intrinsèque à la BQ.

Une autre conséquence importante que les transitions croisées ont sur les propriétés optiques des boîtes est le déphasage qu'elles induisent sur les transitions directes à partir des états excités, qui sont superposées avec le fond continu. Ce déphasage est provoqué par un couplage coulombien (indépendamment de la température) et un couplage par intermédiaire de phonons acoustiques intervenant à des températures finies [154]. Par rapport à des transitions en dessous du fond continu, ces deux couplages conduisent, respectivement, à des largeurs de raies plus importantes à basse température, et à une dépendance de la forme des raies plus importante lorsque la température est augmentée [155]. Notons l'importance

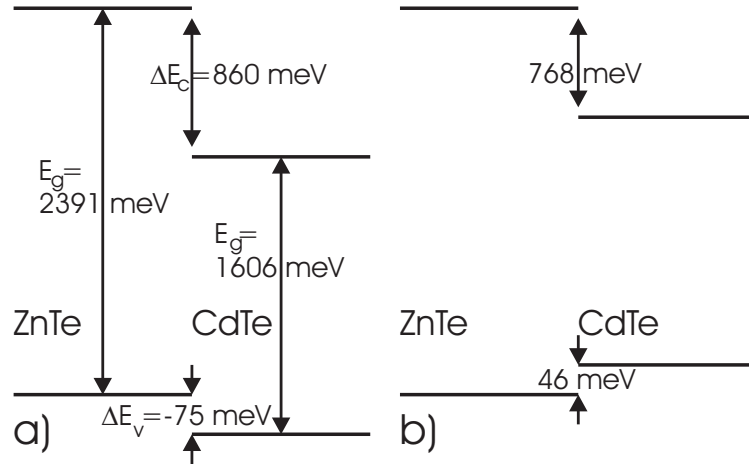


FIG. 4.11 – Positions relatives des bords de bandes de conduction et de valence du CdTe et du ZnTe (a) dans le cas fictif sans contraintes et (b) pour CdTe entièrement contraint sur ZnTe.

que ce déphasage a par rapport aux émetteurs à photons identiques : c'est uniquement dans le cas où au moins le premier état excité de la BQ se trouve en dessous du fond continu que l'on peut l'utiliser pour l'excitation résonnante sans subir ce déphasage supplémentaire. Plus la BQ est confinante, plus elle a une chance de posséder des états excités qui ne sont pas superposés au fond continu [154].

L'importance des transitions croisées en particulier dans les tellurures provient du fait que le confinement du trou est généralement beaucoup moins important que celui de l'électron, de façon que les transitions croisées interviennent à des températures relativement faibles. Le trou est alors plus susceptible de s'échapper vers la couche de mouillage pendant que l'électron reste dans la boîte. La figure 4.11 montre les positions relatives des bords de bandes de conduction et de valence de CdTe et ZnTe. Nous pouvons constater que sans tenir compte des contraintes, des structures CdTe/ZnTe seraient même antiliantes pour les trous [158]. Si l'on considère des BQ CdTe/ZnTe, les positions des bandes ne sont certes pas non plus celles d'un puits entièrement contraint (figure 4.11b), en raison de la relaxation partielle des contraintes dans les boîtes. Ainsi, même si les contraintes sont inclus, le confinement du trou reste négligeable. Un traitement complet de ce dernier nécessite aussi la prise en compte de l'interaction coulombienne avec l'électron qui lui est, par contre, fortement piégé dans la BQ.

4.2.3 Résultats sur nos boîtes

BQ CdTe/ZnMgTe Une première approche que nous avons exploitée dans notre laboratoire pour remédier au faible confinement des trous dans les tellurures est l'incorporation du Mg dans les structures de CdTe/Zn_{1-x}Mg_xTe [33, 38]. En effet, cette approche paraît pertinente, MgTe étant un matériau avec une très grande bande interdite de 3.6 eV, valeur extrapolée à basse température par Hartmann *et al.* [159]. Plus important encore, des résultats optiques précédents sur des puits de CdTe/Cd_{0.5}Mg_{0.5}Te ont parlé en faveur d'un

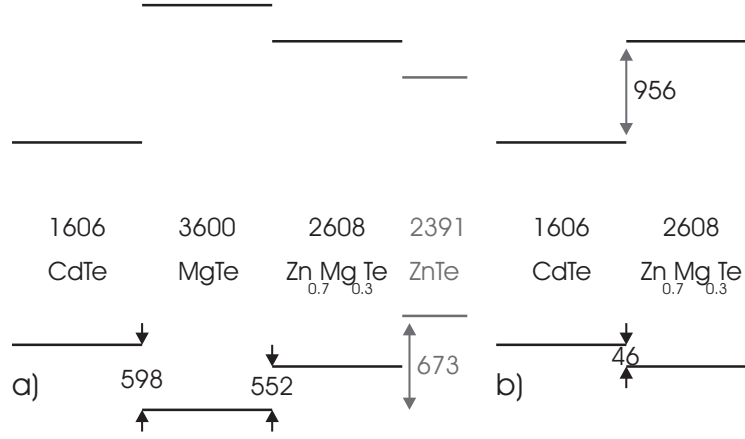


FIG. 4.12 – Positions relatives des bords de bandes de conduction et de valence du CdTe (a) sur MgTe sur Zn_{0.7}Mg_{0.3}Te et (b) sur Zn_{0.7}Mg_{0.3}Te dans le cas fictif sans contraintes. Toutes les valeurs sont données en meV.

décalage de bandes de valence (VBO pour *valence band offset*) de 30%⁴ [160], conduisant à un alignement de bandes CdTe/MgTe tel que représenté dans la figure 4.12a, si l'on néglige à nouveau les contraintes. Dans ce contexte nous devons cependant rappeler que MgTe a un paramètre de maille pratiquement identique à CdTe (voir paragraphe 1.1) ; la formation de BQ induite par les contraintes serait donc impossible pour le système CdTe/MgTe. A cela s'ajoute que MgTe n'est chimiquement pas stable à l'air. Par conséquent, nous avons choisi des barrières de Zn_{1-x}Mg_xTe, gardant à l'esprit que l'incorporation du Mg réduit le désaccord de maille avec la couche de CdTe, de sorte que la composition x en Mg ne peut pas être augmentée de manière arbitraire si l'on veut toujours former des boîtes. Une valeur maximale de $x = 0.3$ a été déterminée par des travaux précédents [33, 38]. Malgré cette contrainte nous pouvons attendre de la structure CdTe/Zn_{0.7}Mg_{0.3}Te que, par rapport à la structure CdTe/ZnTe, les porteurs sont mieux confinés dans la zone active de CdTe contenant les BQ et que leur échappement vers les barrières est considérablement réduit. Ceci est illustré par l'alignement des bandes, représenté dans la figure 4.12b, qui est à comparer avec la figure 4.11a. La largeur de bande interdite du Zn_{0.7}Mg_{0.3}Te a été calculée selon la relation [161] :

$$E_g^{\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}}(x) = 2.391(1 - x) + 3.6x - 0.692x(1 - x) \quad \text{en eV, à basse T} \quad (4.26)$$

Expérimentalement, le bon confinement de la structure CdTe/Zn_{0.7}Mg_{0.3}Te a été démontré par une grande énergie d'activation des mécanismes non radiatifs déduite de la mesure du temps de déclin τ en fonction de la température [33, 38]. Cette mesure a cependant aussi révélée un régime transitoire entre le régime à τ constant et le régime non radiatif, dans lequel τ augmente avec la température. En analogie avec d'autres auteurs [25, 153], ce comportement a été interprété en tant que transfert inter-boîte par la couche de mouillage, qui est thermoactivé de telle façon que l'échappement des excitons vers la couche de mouillage est un équilibre avec leur récapture par d'autres BQ. Cet équilibre avec un système bidimensionnel conduit à une croissance linéaire de τ avec la température. En effet, l'analyse

⁴Il est préférable de donner le VBO en pourcentage plutôt qu'en valeur absolue, puisqu'un pourcentage est valable pour toutes les compositions des deux matériaux. En particulier, CdTe/MgTe a donc aussi un VBO de 30%.

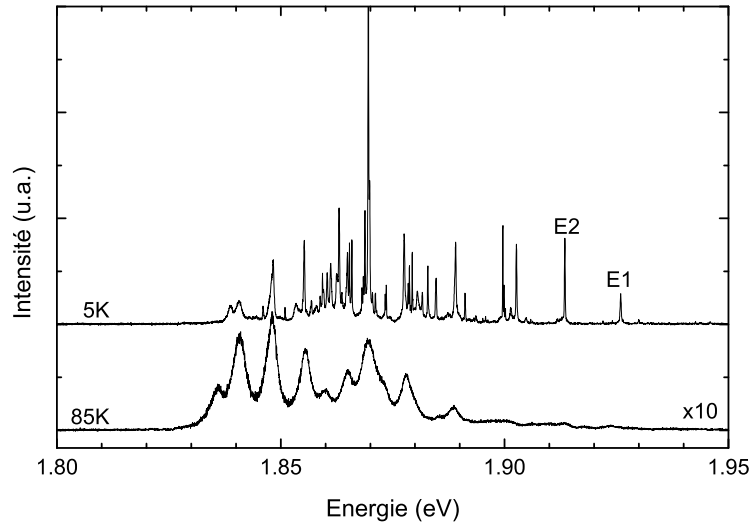


FIG. 4.13 – Spectres de μ -PL de BQ $\text{CdTe}/\text{Zn}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Te}$ à 5 et 85 K (conditions d'excitation 488 nm et 200 W/cm^2). Le décalage de la bande interdite avec la température ($\Delta E = -15.6 \text{ meV}$ à 85 K) est compensé pour une meilleure comparaison.

détaillée d'images AFM de nos échantillons $\text{CdTe}/\text{ZnMgTe}$ parlent en faveur d'une couche de mouillage d'une épaisseur de 3 MC présente sous les boîtes, ce qui représente un tiers du CdTe déposé [38]. Ainsi nous devons constater une limite de notre première approche pour augmenter le confinement dans les tellurures : en raison de la présence d'une couche de mouillage en CdTe , l'incorporation du Mg dans les barrières de ZnTe augmente certes le confinement selon l'axe de croissance, mais beaucoup moins le confinement dans le plan. Si l'échappement vers les barrières est considérablement réduit, le transfert inter-boîte ne l'est guère.

Comme nous avons déjà indiqué dans le paragraphe 3.7, ce mécanisme de transfert thermoactivé limite la possibilité d'utiliser des BQ comme émetteur à un photon où l'on veut contrôler les moments dans lesquels les photons uniques sont émis, s'ajoutant à plus hautes températures au transfert par effet tunnel déjà abordé.

Le transfert inter-boîte se fait surtout à partir des boîtes à haute énergie vers des boîtes à une énergie plus basse. Ceci est bien visible dans la figure 4.13 montrant un spectre de μ -PL d'une structure $\text{CdTe}/\text{Zn}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Te}$ à deux températures différentes. A haute température, avec l'élargissement important des raies par des phonons acoustiques (voir paragraphe 4.1.3), nous constatons que les BQ à haute énergie ont beaucoup perdu en intensité – ou ne sont même plus visibles, voir les BQ nommées E1 et E2 – pendant que les BQ à basse énergie sont devenues plus intenses. En toute apparence, ces dernières sont alimentées par les BQ à haute énergie.

Le mécanisme de transfert est étudié plus en détail dans la figure 4.14 où nous avons tracé l'intensité intégrée des deux BQ spectralement bien séparées E1 et E2 en fonction de la température. Notons que pour une bonne comparaison de ces deux BQ, nous avons acquis leur émission simultanément dans le même spectre. L'intensité de la BQ la plus haute en énergie E1 est constante pour $T \lesssim 30 \text{ K}$ avant de décroître avec une énergie d'activation de 19 meV. Sa voisine à basse énergie E2 montre un comportement différent : pendant que E1 commence à devenir moins intense, E2 *gagne* en intensité, avant de s'éteindre aussi à

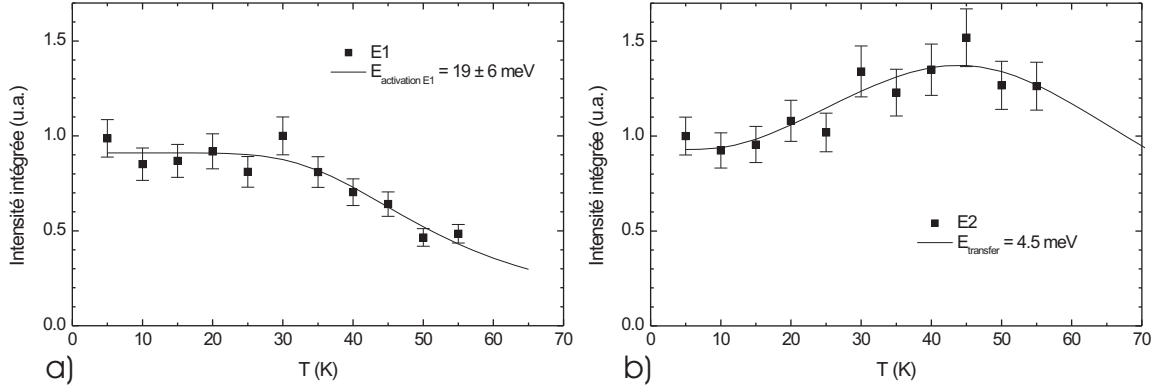


FIG. 4.14 – *Intensité intégrée de l'émission des deux BQ nommées E1 et E2 dans la figure 4.13 en fonction de la température. Les ajustements sont expliqués dans le texte.*

de plus hautes températures. La montée en intensité met joliment en évidence le transfert de porteurs de E1 vers E2. Ce transfert peut se modéliser par une équation bilan du style (4.18) décrivant l'évolution temporelle de la population n d'excitons dans E2, si un terme d'alimentation $g(T)$ supplémentaire y est ajouté, représentant les excitons qui proviennent de E1 :

$$\frac{dn}{dt} = G + g(T) - \frac{n}{\tau} \quad (4.27)$$

Puisque l'alimentation est également thermoactivée, nous supposons qu'elle puisse se mettre sous la forme $g(T) \propto \exp(E_t/kT)$, où E_t est l'énergie décrivant la barrière de potentiel entre E1 et E2. En analogie aux relations (4.19) et (4.20), nous trouvons pour l'intensité intégrée :

$$I = \frac{I_0 + D e^{\frac{-E_t}{kT}}}{1 + C e^{\frac{-E_a}{kT}}} \quad (4.28)$$

En ajustant l'intensité de E2 avec l'expression (4.28), nous trouvons une énergie E_t de 4.5 meV environ.

Nous voulons maintenant comparer la tenue en température d'une BQ CdTe/Zn_{0.7}Mg_{0.3}Te à celle d'une BQ CdTe/ZnTe pour étudier si malgré la présence d'une couche de mouillage, l'incorporation du Mg aurait éventuellement aussi augmenté le confinement latéral, en même temps que celui selon l'axe de croissance. En raison du transfert inter-boîte que nous venons de voir, une telle comparaison est délicate puisque l'évolution de l'intensité intégrée en fonction de la température dépend fortement de la position spectrale de la boîte considérée. C'est pour cela que pour le système avec Mg dans les barrières, nous avons choisi la BQ E1 de la figure 4.13, qui représente en fait le «pire cas» puisqu'elle est la BQ la plus haute en énergie dans le spectre et que toute autre BQ du même système tiendrait mieux en température. Dans la figure 4.15, nous comparons donc E1 à une BQ «typique» de CdTe/ZnTe, émettant à 2.03 eV, ce qui se trouve en plein milieu de la distribution en énergie des BQ CdTe/ZnTe. Nous voyons que malgré ces choix particuliers, la tenue en température de la BQ CdTe/Zn_{0.7}Mg_{0.3}Te est un peu meilleure : pendant la décroissance de l'émission, nous gagnons environ 10 K. La légère amélioration du confinement latéral qui apparaît ici peut éventuellement être attribuée au fait que l'augmentation de l'énergie de quantification dans le CdTe, suite au meilleur confinement selon l'axe de croissance (induit par l'incorporation du Mg), est d'autant plus grande que l'épaisseur du CdTe est petite ; les

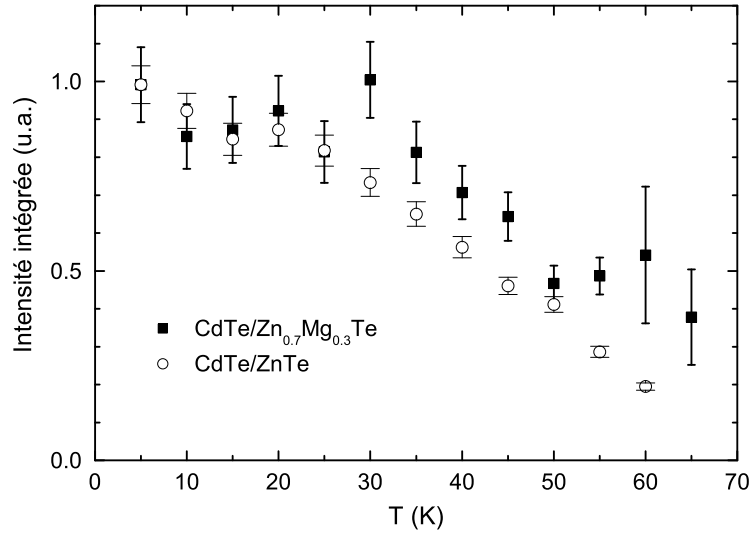


FIG. 4.15 – Intensité intégrée de l'émission de la BQ E1 dans la figure 4.13 et d'une BQ de référence CdTe/ZnTe [136] en fonction de la température.

états électroniques sont donc plus augmentés dans la couche de mouillage que dans les BQ. De plus, des mécanismes tels que l'interdiffusion et l'échange cationique peuvent conduire à la présence de Mg dans la couche de CdTe; en raison de leur épaisseur plus grande, les boîtes seraient moins affectées par de tels mécanismes que la couche de mouillage.

BQ CdTe/MgTe/ZnMgTe Nous voulons à présent remédier au problème qui persiste toujours dans les structures CdTe/ZnMgTe, à savoir le confinement insuffisant de porteurs dans les BQ, en prenant mieux en compte la présence d'une couche de mouillage de CdTe, donnant lieu au transfert inter-boîte. La température à laquelle les excitons commencent à s'échapper thermiquement des BQ est déterminée par la barrière de potentiel la plus basse. Nous ne devons donc pas nous contenter de seulement augmenter la barrière selon l'axe de croissance (ce que nous avons essentiellement fait par l'approche CdTe/ZnMgTe), mais nous devons aussi élever la barrière dans le plan entre les boîtes, qui, en présence d'une couche de mouillage, est déterminée par la différence d'énergie entre le niveau de la BQ et celui des états 2D de la couche de mouillage. L'idéal serait d'«enlever» la couche de mouillage, ce qui représente cependant un grand défi technologique. On peut aussi penser à «éviter», dès le départ, toute formation de couche de mouillage, ce qui semble difficile voir même impossible sur le plan physique. Par la suite, nous proposons d'accepter la présence de la couche de mouillage et d'élever l'énergie de ses états électroniques, en utilisant justement les propriétés physiques qui sont spécifiques aux tellurures.

Nous avons déjà mentionné de nombreuses fois que MgTe, malgré sa grande largeur de bande interdite, a pratiquement le même paramètre de maille que CdTe. Si dans le contexte de l'incorporation du Mg dans les barrières, ce fait nous a paru plutôt comme un handicap, limitant la teneur maximale en Mg, il représente aussi un grand atout : il permet de remplacer les 7.2 MC de CdTe qui sont nécessaires [38] pour induire la formation des BQ sur Zn_{0.7}Mg_{0.3}Te par 2.5 MC de MgTe suivi de 4.7 MC de CdTe. Puisque cette dernière structure emmagasine la même énergie élastique que les 7.2 MC de CdTe, la formation des

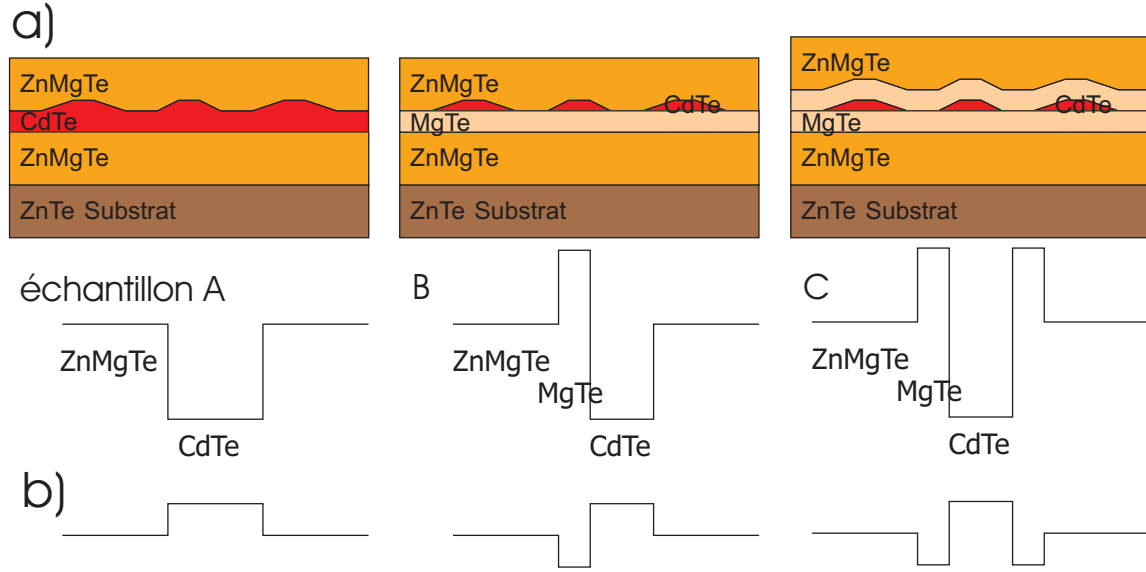


FIG. 4.16 – Schéma (a) du dessin et (b) de la structure de bande selon l'axe de croissance des trois échantillons A à C considérés.

BQ se fait de la même manière. D'un autre côté, comme nous avons déjà mentionné, 2.5 MC représente le tiers de quantité de matière déposée, qui est investi dans la couche de mouillage. Ainsi, nous pouvons attendre de la couche de MgTe d'agir en tant que couche de mouillage, ce qui élève les états électroniques de manière considérable par rapport à une couche de mouillage classique en CdTe. Le transfert inter-boîte dans le plan devrait donc être réduit de beaucoup.

Pour vérifier cette hypothèse nous avons réalisé deux échantillons (nommés B et C) avec la nouvelle structure CdTe/MgTe/Zn_{0.7}Mg_{0.3}Te comportant une fine couche de MgTe sous les BQ. Pour l'échantillon C, une deuxième couche de MgTe (2.5 MC) a été déposée juste après la transition des BQ de CdTe de façon que les dernières devraient être complètement entourées par une coquille mince de MgTe, ce qui devrait faire croître d'avantage le confinement. Un échantillon de référence (nommé A) avec la structure conventionnelle CdTe/Zn_{0.7}Mg_{0.3}Te a également été réalisé. Tous les échantillons ont été ensuite recouverts d'une deuxième barrière de Zn_{0.7}Mg_{0.3}Te, donnant finalement les structures de bande qui sont résumées dans la figure 4.16.

Expériences macro-PL Les spectres de macro-PL des trois échantillons sont représentés dans la figure 4.17 pour une excitation au-dessus de la barrière. On s'aperçoit qu'en passant de l'échantillon A à l'échantillon C, la luminescence est progressivement décalée vers le bleu, en raison de la diminution de la quantité de CdTe déposée (passage de A à B), de même qu'en raison d'un taux de Mg plus grand dans les BQ à cause de mécanismes tel que l'échange cationique. A partir des positions spectrales des pics, nous estimons que dans les trois échantillons environ un quart des cations dans les boîtes proviennent des barrières en (Zn)MgTe. D'autre part, on peut constater que les spectres des trois échantillons comportent chacun deux pics larges de luminescence. Si l'origine de cette forme n'a malheureusement pas pu être totalement éclaircie dans le cadre de ce travail, nous voyons à l'aide du spectre de μ -PL qui se trouve dans la figure 4.17 que les deux pics sont, en fait, constitués de

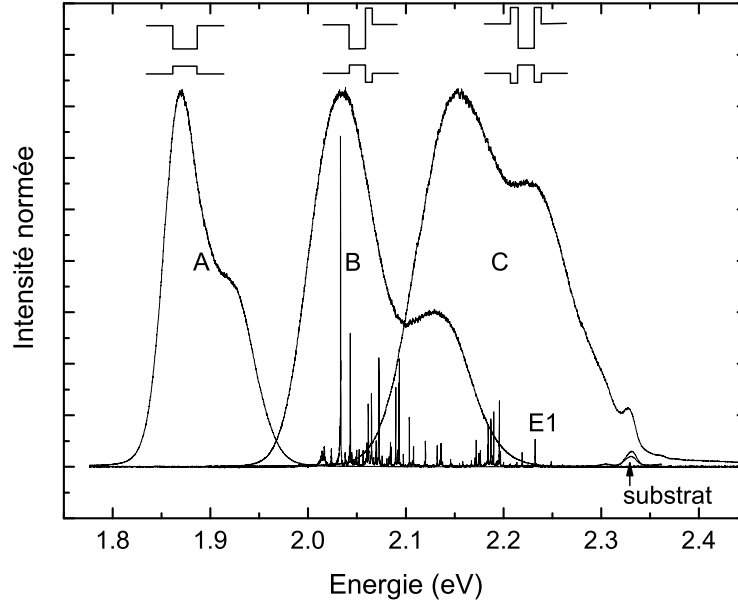


FIG. 4.17 – Spectres de macro-PL à 10 K des trois échantillons de la figure 4.16 (conditions d'excitation 458 nm et $< 1 \text{ W/cm}^2$). Un spectre de μ -PL (50 W/cm^2) de l'échantillon B est également représenté.

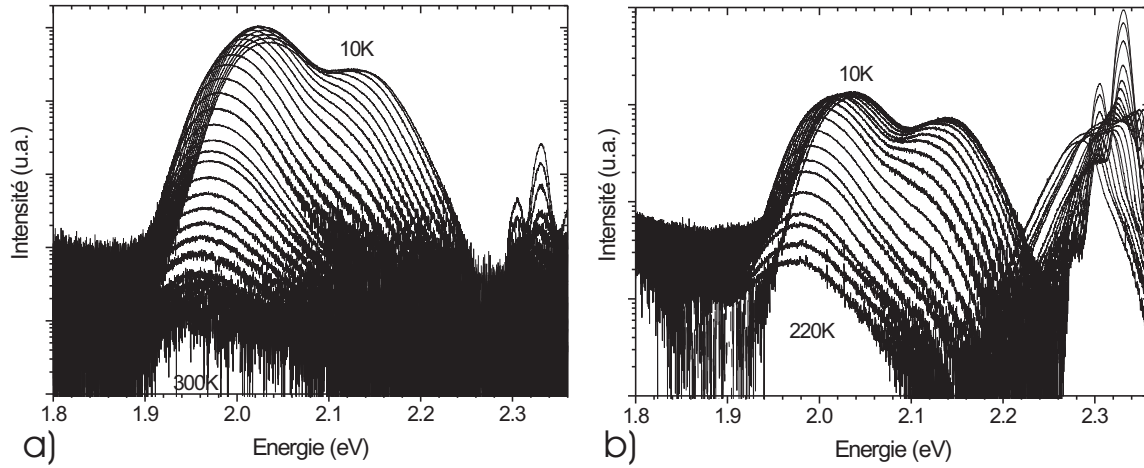


FIG. 4.18 – Spectres de macro-PL de l'échantillon B de la figure 4.16 en fonction de la température pour une excitation (a) au dessus de la barrière à 458 nm et (b) au dessous de la barrière à 514 nm (puissance d'excitation : $< 1 \text{ W/cm}^2$).

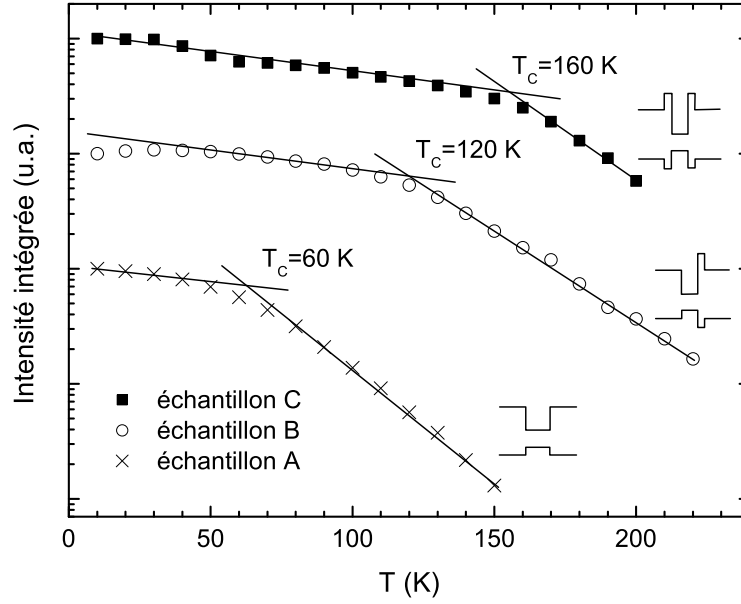


FIG. 4.19 – Intensité intégrée de macro-PL des trois échantillons de la figure 4.16 en fonction de la température, déterminée à partir de la figure 4.18b. Les courbes sont décalées en direction verticale pour un meilleur aperçu.

raies fines ; elles doivent donc provenir de potentiels localisateurs avec des niveaux d'énergie discrets, dont la nature exacte reste à déterminer. Nous avons pensé à deux ensembles de BQ dont l'épaisseur se distingue d'une MC, ce qui ne semble cependant pas être confirmé par de simples calculs de niveaux d'énergie à une dimension, que nous avons effectués à partir de la figure 4.12, c.-à-d. en négligeant les contraintes et l'interaction coulombienne. Nous suggérons plutôt la présence d'une distribution bimodale de BQ, éventuellement semblable aux îlots de type A et B largement discutés dans la littérature sur les BQ CdSe (voir paragraphe 1.1). De plus, cette bimodalité est probablement causée par notre méthode d'induire la formation des BQ par Te amorphe, puisqu'une bimodalité apparaît aussi sur des BQ de CdSe induites par Se amorphe et fabriquées dans notre laboratoire. Finalement, on peut remarquer (figure 4.18a) que l'intensité du pic à haute énergie décroît de façon monotone comme attendu, tandis que le pic à basse énergie devient d'abord plus intense aux plus basses températures, avant de décroître à des températures plus élevées. En toute apparence, le confinement des porteurs dans les BQ appartenant au pic à haute énergie est moins grand que pour les autres boîtes. Il faut cependant se méfier d'attribuer le gain en intensité du pic à basse énergie au transfert inter-boîte à partir des BQ à haute énergie : en répétant la même expérience de macro-PL en fonction de la température avec une excitation en dessous de la barrière (figure 4.18b), nous ne voyons pas apparaître la montée en intensité. Ceci suggère qu'elle est avant tout due à une meilleure alimentation des boîtes à cause d'un dépiégeage thermoactivé de porteurs à partir de niveaux dans la barrière.

La figure 4.18a montre que pour la première fois, de la luminescence provenant d'une couche de CdTe comportant des BQ a pu être observée jusqu'à la température ambiante (échantillons B et C), et cela avec une densité d'excitation très faible. Ceci suggère un meilleur confinement des porteurs, lié à l'insertion des fines couches de MgTe à proximité des boîtes, que nous voulons mettre en évidence dans la suite de ce paragraphe par plu-

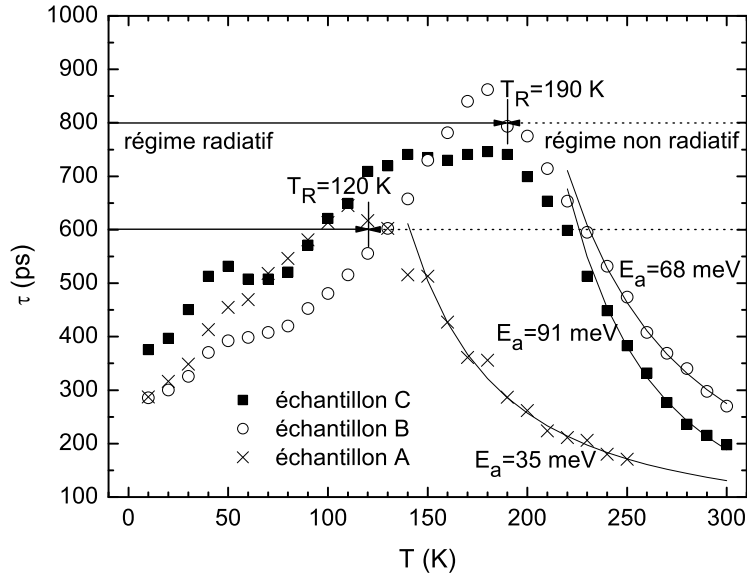


FIG. 4.20 – Temps de déclin en macro-TRPL des trois échantillons de la figure 4.16 en fonction de la température (conditions d'excitation 380 nm et 5 nJ/cm²/pulse).

sieurs méthodes expérimentales. Nous commençons par la dépendance en température de l'intensité intégrée de spectres mesurés sous excitation continue (figure 4.19). Elle a été déterminée à partir des spectres de la figure 4.18b, c.-à-d. avec une excitation en dessous de la barrière, afin d'éviter des processus de dépiégeage dans la barrière, qui ont été effectivement observés dans la figure 4.18a (voir ci-dessus). Cette façon d'exciter l'échantillon conduit cependant à une dominance de l'émission du substrat de ZnTe, visible dans la figure 4.18b, de sorte que la détermination précise de l'intensité de l'émission provenant des BQ était limitée à $T \lesssim 200$ K. Sur une échelle semi-logarithmique, l'intensité intégrée montre alors deux différents régimes (figure 4.19) avec chacun une pente caractéristique qui est pratiquement identique pour tous les échantillons. On peut définir une température seuil T_C entre ces deux régimes qui augmente progressivement si nous passons de l'échantillon A à l'échantillon C. La faible pente à $T < T_C$ indique que le transfert inter-boîte ne devrait pas être prédominant, tandis que la forte pente à $T > T_C$ suggère la perte de porteurs par recombinaison non-radiative après leur échappement des BQ. Ainsi la croissance de T_C peut être interprétée comme première indication d'une amélioration du confinement de porteurs.

Pour mieux comprendre la structure des niveaux électroniques, nous avons mesuré la dépendance en température du temps de déclin τ qui est représentée dans la figure 4.20. Nous avons réalisé ces mesures également sous conditions de faible excitation, en s'assurant que le nombre d'excitons générés par impulsion et par unité de surface soit inférieur à la densité surfacique de BQ. Ainsi chaque BQ ne contient pas plus d'un exciton. Pour les trois échantillons, τ augmente d'abord avec la température jusqu'à une température seuil T_R , puis redescend. La descente est bien comprise : elle se fait selon la relation (4.22) et indique la prédominance de processus non radiatifs (voir ci-dessus). Les énergies d'activation E_a correspondantes sont indiquées dans la figure 4.20. Nous remarquons qu'elles augmentent de l'échantillon A à l'échantillon C, faisant également preuve d'un confinement de porteurs

progressivement amélioré. Dans le même sens va aussi le fait que la température T_R , qui indique le début du régime non radiatif, est beaucoup plus petite pour l'échantillon A que pour les deux autres échantillons.

La croissance de τ pour $T < T_R$ est cependant surprenante et nécessite une discussion plus détaillée. Elle apparaît dès les températures les plus basses et se fait en deux pas qui sont séparés par un plateau à $50 \text{ K} \lesssim T \lesssim 80 \text{ K}$. Ce plateau est à peine présent pour l'échantillon A, mais clairement visible pour l'échantillon B et même encore plus prononcé pour l'échantillon C. Notons aussi qu'un plateau similaire a été aussi trouvé sur un autre échantillon CdTe/MgTe/ZnMgTe qui n'est pas présenté ici. La montée de τ dès le départ paraît être en contradiction avec la propriété bien connue des BQ de montrer à basse température un temps de déclin constant. Certes, à partir d'une certaine température, une montée de τ a été souvent rapportée dans la littérature (voir ci-dessus), mais les propositions avancées, en particulier le transfert inter-boîte via la couche de mouillage, ne peuvent pas expliquer la présence d'un plateau. De plus, comme nous allons voir à la fin de ce paragraphe, des expériences sur des BQ uniques en fonction de la température montrent que dans la gamme de la première montée de τ ($T < 50 \text{ K}$), les excitons ne s'échappent pas des BQ, même ceux des BQ qui émettent le plus haut en énergie (qui devraient donc être les moins confinantes).

Modélisation du temps de déclin Nous voulons maintenant expliquer les temps de déclin mesurés dans la gamme entière de température par un modèle simple, basé sur la redistribution thermique d'électrons et de trous sur les niveaux d'énergie d'une BQ unique. Pour simplifier nous décrivons la structure électronique des BQ par deux niveaux discrets, le niveau fondamental s et le niveau excité p, suivis d'états continus bidimensionnels (figure 4.21). Ceci est certes une approximation : en dessous du vrai continuum d'états délocalisés se trouvent généralement des états de queue de bande, qui sont certes faiblement séparés énergétiquement, mais néanmoins discrets et légèrement localisés. De plus, une BQ pourrait avoir plus d'un état excité, ce qui ne change cependant rien qualitativement aux résultats obtenus par ce modèle ; en particulier, on ne voit pas apparaître de nouveaux plateaux dans $\tau(T)$ en introduisant des états excités supplémentaires.

Pour une BQ occupée par un exciton, la somme de toutes les probabilités d'occupation de niveaux doit être l'unité pour l'électron e/le trou h :

$$1 = \int dE \cdot D_{e/h}(E) p_{e/h}(E) \quad (4.29)$$

Ici $D(E)$ est la densité d'états et $p(E) = \exp(-E/kT)/Z$ la probabilité d'occupation canonique. L'intégral (4.29) détermine la fonction de partition Z de manière non ambiguë pour chaque température. En traitant ainsi chaque BQ individuelle comme système canonique, nous émettons l'hypothèse qu'il n'y ait pas de transfert d'excitons entre les BQ, ce qui est effectivement vrai à basse température. A haute température où nous devons admettre la possibilité qu'un transfert inter-boîte apparaisse, il faudrait en toute rigueur faire un calcul grand-canonique ; nous avons cependant vérifié que pour ces températures la manière du calcul n'a aucune influence sur les résultats qui pourront être déduits de notre modèle (ceci est lié au fait que $p(E)$ devient toujours boltzmannien dans la limite $T \rightarrow \infty$). Quant à la densité d'états $D(E)$, en prenant l'énergie de l'état s comme origine, nous pouvons l'exprimer par

$$D_{e/h}(E) = 2\delta(E) + 4\delta(E - E_{e/h}^p) + \frac{L^2 m_{e/h}}{\pi \hbar^2} \Theta(E - E_{e/h}^{2D}) \quad , \quad (4.30)$$

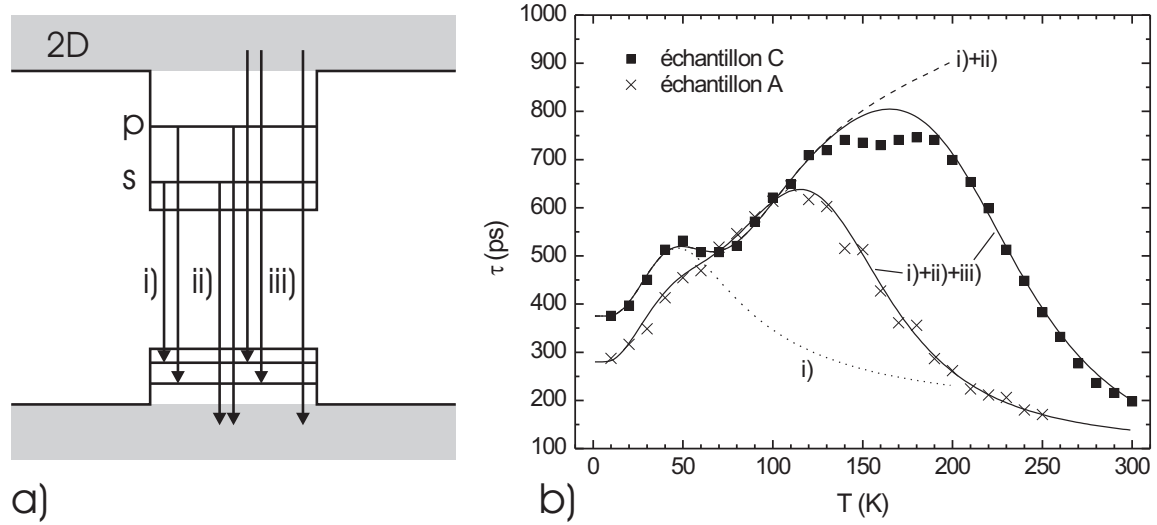


FIG. 4.21 – Modélisation du temps de déclin en fonction de la température. (a) Niveaux d'énergie et transitions considérés (contrairement à la figure 4.16, la structure de bande représentée ici est dans le plan de croissance). (b) Les courbes calculées incluent les processus (i) (courbe en pointillés), (i)+(ii) (courbe en tirets) et (i) à (iii) (courbe en continu).

où les trois termes décrivent respectivement les états s, les deux orbitaux dégénérés p^5 à l'énergie $E_{e/h}^p$, et le continuum d'états 2D démarrant à l'énergie $E_{e/h}^{2D}$ avec une densité d'états constante ($\Theta(E)$ est la fonction Heaviside). Dans ce continuum, m est la masse effective et L représente l'extension spatiale typique de la fonction d'onde décrivant un état délocalisé⁶.

Par la suite, nous considérons les trois différents canaux de recombinaison possibles qui sont représentés dans la figure 4.21a :

- ① des recombinaisons discrètes entre un électron et un trou, tous les deux étant dans des états s ou bien p, avec respectivement des temps de vie τ_s et τ_p ,
- ② des transitions croisées entre un état localisé (électron ou trou dans un état s ou p) et un état délocalisé du continuum,
- ③ des transitions entre des états 2D des continums de l'électron et du trou.

Pour simplifier nous considérons que toutes les transitions du même type ② ou ③ ont respectivement les mêmes temps de déclin τ_{cr} et τ_{nr} . Ceci est certes une approximation, et en réalité, ces temps auront tendance à diminuer si l'énergie de l'électron ou du trou est augmentée. Mais un calcul plus rigoureux n'est pas notre but ici et ne changerait rien aux principales tendances qui se dégageront de nos considérations ; nous devons simplement ne pas perdre de vue que τ_{cr} et τ_{nr} ont la signification de «temps moyens» de toutes les transitions ② et ③ qui contribuent effectivement. Notons que ces temps incluent, en général, des processus de recombinaison radiative de même que non radiative. Par contre, lorsque le continuum d'électrons commence à être peuplé, les processus non radiatifs deviennent

⁵L'asymétrie dans le plan de nos boîtes [37] lève certes la dégénérescence des orbitaux p, mais le doublement associé est très petit devant la séparation entre états s et p [95].

⁶Ici nous devons admettre que les états réellement présents juste au dessus de l'état p que nous modélisons par un continuum ont, en fait, une extension spatiale finie plutôt que d'être délocalisés sur tout l'échantillon.

prédominants de manière que les transitions de type ③ peuvent être considérées comme canaux non radiatifs. Avec tous ces processus, le temps de déclin final peut s'écrire sous la forme :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{e_s h_s}{\tau_s} + 2 \frac{e_p h_p}{\tau_p} + \frac{(e_s + 2e_p) h_c}{\tau_{cr}} + \frac{(h_s + 2h_p) e_c}{\tau_{cr}} + \frac{e_c h_c}{\tau_{nr}} \quad (4.31)$$

$$\begin{aligned} \text{avec} \quad e_c \text{ resp. } h_c &= \int dE \cdot \frac{L^2 m_{e/h}}{\pi \hbar^2} \Theta(E - E_{e/h}^{2D}) p_{e/h}(E) \\ e_s \text{ resp. } h_s &= 2p_{e/h}(0) \quad \text{et} \quad e_p \text{ resp. } h_p = 2p_{e/h}(E_{e/h}^p) \end{aligned}$$

Ici e_s (h_s) et e_p (h_p) représentent respectivement les probabilités d'occupation de l'électron (du trou) pour l'orbital s et l'un des deux orbitaux p. Les facteurs 2 prennent en compte la dégénérescence du spin. e_c et h_c , quant à elles, ont la signification de probabilité totale que l'électron ou le trou soit dans un état délocalisé.

Par ce modèle nous pouvons reproduire le temps de déclin dans la gamme de température entière. Nous prenons les échantillons A et C comme exemple (figure 4.21b) qui représentent les deux cas extrêmes de la série, l'un montrant un plateau à peine visible et l'autre un plateau bien prononcé dans la courbe du temps de déclin. Nous considérons l'échantillon C pour expliquer comment les paramètres d'ajustement influent sur les courbes calculées (courbes en continu). Lorsque seuls les états s et p et les recombinaisons discrètes ① à partir de ces derniers sont prises en compte (courbe en pointillés), les données peuvent être ajustées jusqu'à ~ 60 K seulement. La courbe en pointillés est donnée par

$$\tau(T) = \frac{\left(1 + 2e^{-\frac{E_e^p}{kT}}\right) \left(1 + 2e^{-\frac{E_h^p}{kT}}\right)}{\frac{1}{\tau_s} + \frac{2}{\tau_p} e^{-\frac{E_e^p + E_h^p}{kT}}}, \quad (4.32)$$

où nous avons utilisé les relations

$$\begin{aligned} 1 &= \frac{2}{Z_{e/h}} + \frac{4}{Z_{e/h}} e^{-\frac{E_{e/h}^p}{kT}} \\ \frac{1}{\tau} &= \frac{4}{\tau_s Z_e Z_h} + 2 \frac{4}{\tau_p Z_e Z_h} e^{-\frac{E_e^p + E_h^p}{kT}} \end{aligned}$$

tirées des relations (4.29) et (4.31). Lorsque nous ajoutons la contribution des transitions croisées ② (courbe en tirets), l'augmentation du temps de déclin peut être décrite jusqu'à ~ 130 K. Finalement, pour reproduire la décroissance de τ au dessus de T_R (courbe en continu), les recombinaisons non radiatives ③ à partir des états du continuum doivent être incluses. La forme mathématique des courbes en tirets et en continu dans la figure 4.21b peut être trouvée par des considérations analogues à celles faites pour la courbe en pointillés (4.32). L'idée de notre modèle est à présent de faire le lien entre les différentes températures caractéristiques où le comportement du temps de déclin change, et les énergies d'activation pour les processus ① à ③. Nous allons regarder maintenant cela en détail.

Dans la limite $T \rightarrow 0$, seuls les états s sont occupés ; le temps de déclin correspondant à τ_s est directement mesuré pour la plus basse température. Les autres paramètres, dont les valeurs obtenues sont rassemblées dans le tableau 4.2, sont ajustés l'un après l'autre de la façon suivante. Lorsque la température est augmentée, les états p commencent à être peuplés et le taux de recombinaison $1/\tau$ décroît, car les transitions s – p sont interdites. Puisque les

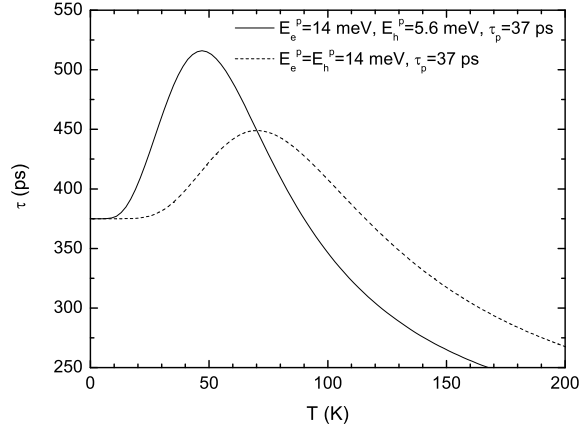


FIG. 4.22 –

Calcul du temps de déclin en fonction de la température en ne considérant que les états s et p et les recombinaisons discrètes. Le cas de l'échantillon C (courbe en continu) est comparée au cas fictif d'un confinement égal de l'électron et du trou (courbe en pointillés).

éch.	τ_p [ps]	τ_{cr} [ns]	τ_{nr} [ps]	E_e^p [meV]	E_h^p [meV]	E_e^{2D} [meV]	E_h^{2D} [meV]	L [nm]
A	55	1	86	15	5.9	68.8	27.5	98
C	37	1	59	15.5	7	134	33.5	150

TAB. 4.2 – Paramètres trouvés par les courbes en continu dans la figure 4.21. Leur signification est détaillée dans le texte.

états p des trous sont occupés en premier, la température à laquelle τ commence à croître (~ 20 K) est déterminée par le paramètre E_h^p . Puis, les états p d'électrons commencent à être peuplés. Ceci définit le début du plateau (~ 50 K) qui est fixé par le paramètre E_e^p . La courbe en pointillés tend alors vers un temps de déclin relié à τ_p selon la relation $1/\tau = 1/(9\tau_s) + 2/(9\tau_p)$ que nous obtenons pour $T \rightarrow \infty$ à partir des deux premiers termes de la formule (4.31) en posant $e_s = e_p = 1/3$ (répartition équiprobable sur un orbital s et deux orbitaux p). La valeur de τ_p a une grande influence sur la visibilité du plateau. Par rapport à la proposition de Patton *et al.* qui expliquent une montée du temps de déclin avec la température par des états excités ayant un temps de déclin plus long [97], nous devons souligner qu'une augmentation de τ peut également avoir lieu si les états excités ont un temps de déclin nettement plus court. La raison physique vient de l'interdiction des transitions $s - p$. Comme le montre la figure 4.22, cette augmentation est très prononcée si $E_e^p > E_h^p$ puisque les trous peuplent les états p en moyenne avant les électrons. Mais elle a également lieu dans le cas symétrique $E_e^p = E_h^p$ parce qu'il y a toujours une certaine probabilité que les deux porteurs de charges opposées se trouvent sur des états différents.

A des températures plus hautes, des transitions croisées apparaissent. Les états du continuum des trous sont peuplés avant ceux des électrons en raison du confinement plus petit des trous. En conséquence, les transitions croisées sont dominées par celles entre des électrons confinés et des trous délocalisés. Ainsi E_h^{2D} définit le début de la deuxième montée (~ 80 K), et L détermine sa raideur. Notons que l'ordre de grandeur de 100 nm trouvé pour L peut être corrélé avec la densité de BQ attendue [38] de 10^{10} cm $^{-2}$. Sans le continuum d'électrons, τ tendrait vers τ_{cr} pour $T \rightarrow \infty$. La valeur de τ_{cr} ne peut pas être déterminée de manière précise avec notre modèle ; nous pouvons néanmoins être sûrs qu'elle doit être plus grande que tous les points expérimentaux. Nous estimons $\tau_{cr} \sim 1$ ns, ce qui est compatible avec la faible force oscillateur attendue pour les transitions croisées. Notons que si l'explication de la deuxième montée de τ que nous donnons ici fait intervenir des états 2D, semblable à la suggestion du transfert inter-boîte faite par de nombreux auteurs par

le passé [25, 38, 153], il existe une différence importante entre les processus physiques qui interviennent dans ces deux explications : dans notre cas, les électrons restent dans les BQ, et la montée de τ provient de la nature indirecte des transitions croisées, tandis que selon la suggestion faite auparavant, les excitons s'échappent des BQ vers les états 2D, conduisant à une croissance linéaire de τ qui est un comportement typique pour les transitions entre des états d'une couche bidimensionnelle.

Finalement, si l'on inclut toutes les transitions (courbe en continu), lorsque les états continus des électrons sont peuplés, la recombinaison non radiative prédomine et le temps de déclin décroît. Ceci démarre à une température caractéristique T_R qui est fixée par le paramètre E_e^{2D} . Finalement, le paramètre τ_{nr} représente l'asymptote de τ pour $T \rightarrow \infty$.

Revenons à la question d'origine, celle du confinement. Les valeurs trouvées pour E_e^{2D} (voir tableau 4.2) montrent que la séparation entre les états s et les états de continuum a effectivement été accrue pour l'échantillon C. Cette augmentation reste cependant relativement petite pour les trous, probablement parce que nous aurions à faire à une couche de mouillage en un alliage de CdMgTe plutôt que d'une couche de mouillage en MgTe pure, ce qui abaisserait ses états par rapport à nos attentes. Un tel alliage pourrait être une conséquence d'échange cationique. Un effet tunnel des trous à partir d'états discrets dans les BQ vers les états de continuum dans la barrière de ZnMgTe pourrait aussi jouer un rôle, pourvu que les énergies de quantification dans les boîtes soient supérieures au VBO entre CdTe et ZnMgTe. Dans ce sens va aussi le fait que nous voyons une augmentation importante du paramètre E_e^{2D} , ce qui serait en effet attendu sous l'hypothèse de l'effet tunnel puisque le décalage attendu entre les bandes de conduction de CdTe et ZnMgTe est tel que l'effet tunnel peut être exclu.

Expériences de μ -PL Enfin, un meilleur confinement dans les échantillons avec des margelles de MgTe se voit aussi au niveau de la μ -PL. La figure 4.23 rassemble trois raies de BQ uniques de ces échantillons en fonction de la température et les intensités intégrées correspondantes. Dans les figures 4.23a et b nous avons choisi deux BQ qui sont les plus hautes en énergie dans les spectres correspondants. La première est, en fait, celle nommée E1 dans la figure 4.17. En terme de confinement, ces BQ représentent donc à nouveau le cas le plus défavorable et nous pouvons les comparer entre elles et à la BQ CdTe/ZnMgTe de la figure 4.15. Ainsi la température jusqu'à laquelle l'intensité intégrée reste approximativement constante est passée de 30 K pour l'échantillon CdTe/Zn_{0.7}Mg_{0.3}Te à 40 K pour l'échantillon B et même à 55 K pour l'échantillon C. De plus, dans le contexte de l'évolution du temps de déclin avec la température (figure 4.20), ceci exclut que la première montée avant le plateau soit liée à un échappement d'excitons des BQ. Mais la comparaison des figures 4.23a et c illustre que le transfert inter-boîte reste néanmoins un problème : en choisissant une BQ à basse énergie au lieu du cas le plus défavorable, on peut suivre son émission jusqu'à des températures considérablement plus hautes. Ainsi, le spectre d'une BQ unique de tellures a pu être mesuré jusqu'à la température remarquablement élevée de 155 K dans la figure 4.23c. Notons aussi que son énergie d'activation déduite de la figure 4.23f est presque trois fois plus grande que celle de son pendant à haute énergie ou celle d'une BQ unique CdTe/ZnTe dans la littérature [136].

BQ CdSe/ZnSe Nous voulons voir dans ce qui soit si le transfert inter-boîte joue aussi un rôle dans les BQ de sélénures. La bonne tenue en température des raies uniques de la figure 4.8 suggère un confinement au moins selon l'axe de croissance bien meilleur comparé aux

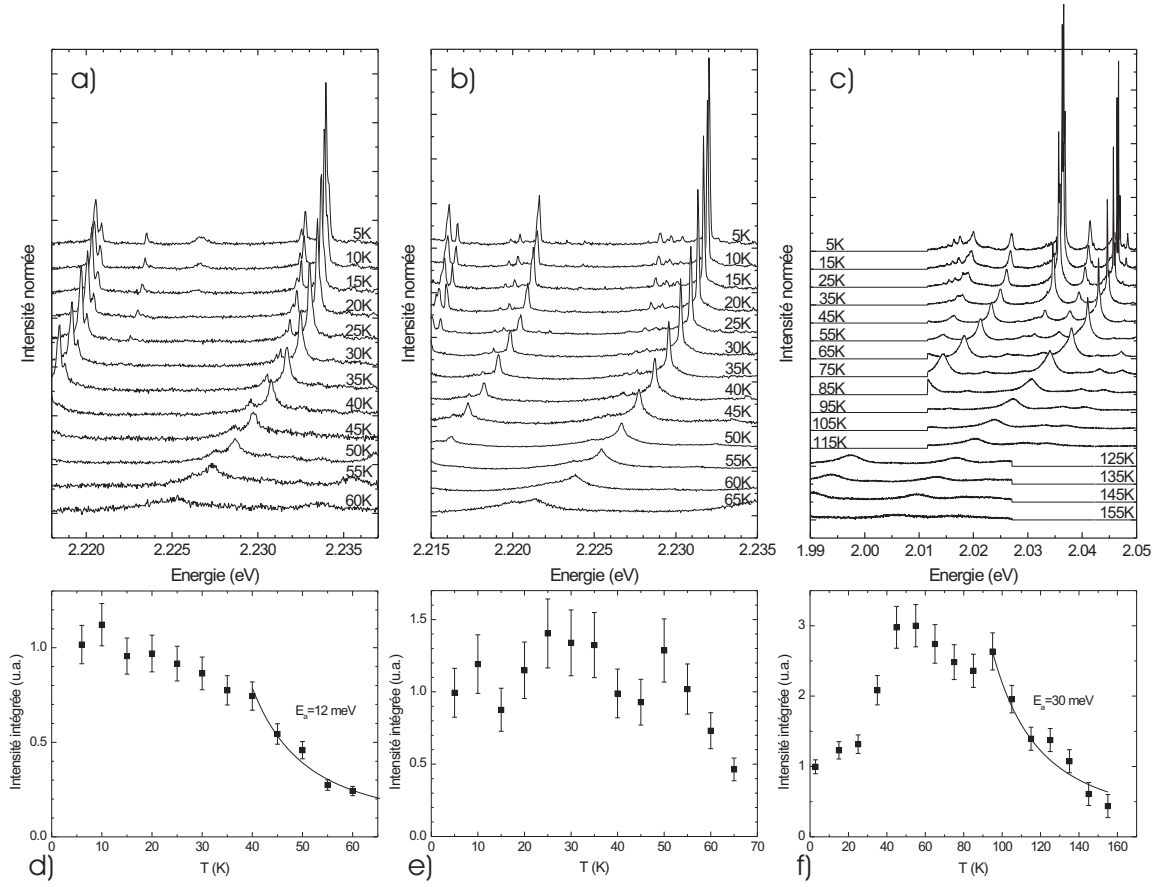


FIG. 4.23 – Spectres de PL de BQ uniques (a) à haute énergie de l'échantillon B, (b) à haute énergie de l'échantillon C et (c) à basse énergie de l'échantillon B en fonction de la température (conditions d'excitation 458 nm et 50 W/cm²). Les spectres sont normalisés par rapport à l'intensité intégrée de la raie unique. Son évolution avec la température est représentée dans (d) à (f) pour respectivement les BQ (a) à (c).

tellurures. Effectivement, Ren *et al.* ont pu déduire un VBO de 0.33 eV pour CdSe/ZnSe par des calculs théoriques [162]. De plus, les raies de la figure 4.8a se trouvent plutôt du côté des hautes énergies, et proviennent donc de BQ qui sont le plus sujet à l'échappement de porteurs par transfert inter-boîte. Par conséquent, leur bonne tenue en température suggère une amélioration considérable du confinement également dans le plan de la croissance. Pour éclaircir ce point, regardons la figure 4.24 qui représente des spectres de μ -PL de la distribution totale de BQ CdSe/ZnSe à deux températures différentes. Cette figure est à comparer à la figure 4.13 qui montre les mesures analogues sur les tellurures. Nous pouvons constater qu'en augmentant la température, le flanc à haute énergie devient un peu moins intense que le côté à basse énergie. Un traitement plus quantitatif révèle que l'énergie moyenne, définie comme

$$\overline{E} = \frac{\int I(E)E \, dE}{\int I(E) \, dE} \quad (4.33)$$

avec l'intensité I en fonction de l'énergie E , se décale de $\overline{E} = 10.1$ meV tandis que la bande interdite, mesurée sur la raie unique E1, ne varie que de 7.0 meV entre 5 et 70 K ; en raison

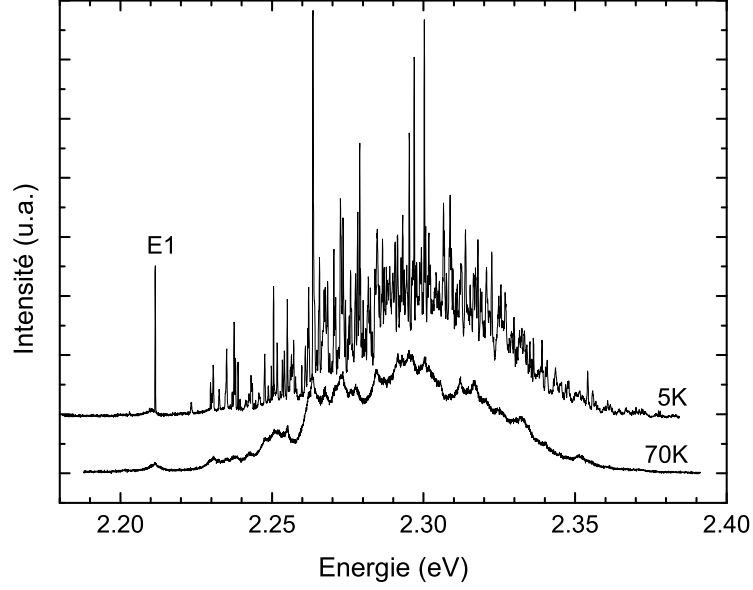


FIG. 4.24 – Spectres de μ -PL de BQ CdSe/ZnSe à 5 et 70 K (conditions d'excitation 458 nm et 50 W/cm²). Le décalage de la bande interdite avec la température ($\Delta E = -7.0$ meV à 70 K) est compensé et un décalage en direction verticale est introduit pour une meilleure comparaison.

du nombre important de BQ détectées, le décalage de 10.1 meV peut être considéré comme tout à fait typique de l'échantillon. Mais le transfert thermoactivé mis en évidence par la figure 4.24 reste néanmoins beaucoup plus faible que celui trouvé sur les tellurures. En toute apparence, ce mécanisme de transfert inter-boîte a une importance moins grande, malgré la présence d'une couche de mouillage, probablement parce que celle-ci est typiquement constituée d'un alliage de ZnCdSe comme nous avons vu dans le paragraphe 1.1. Par contre, dû à la densité surfacique de BQ plus élevée dans les séléniures que dans les tellurures, un autre mécanisme de transfert inter-boîte peut devenir important, à savoir le *hopping* [131]. La dépendance du temps de déclin par rapport à la position spectrale des boîtes, trouvée dans le paragraphe 3.7 sur cet échantillon parle en effet en faveur de ce transfert par effet tunnel. Dans la figure 4.24, celui-ci est suggéré en plus par le fait que les BQ à basse énergie émettent avec des intensités en moyenne plus grandes que celles à haute énergie, ce qui suggère que ces premières sont mieux alimentées avec des porteurs.

La contribution beaucoup plus faible du transfert thermoactivé dans les séléniures par rapport aux tellurures se voit aussi au niveau de la BQ unique. Dans la figure 4.25 nous avons représenté l'évolution avec la température de l'intensité intégrée de la raie unique nommée E1 dans la figure 4.8a. Nous pouvons constater que l'intensité reste essentiellement constante jusqu'à 120 K, avant de décroître de manière exponentielle selon la loi (4.20). Cette température élevée de même que l'énergie d'activation importante de 80 meV parlent en faveur d'un bon confinement dans le plan, d'autant plus qu'il s'agit ici d'une raie plutôt à haute énergie. Une montée de l'intensité avant la décroissance exponentielle du type que nous venons de voir dans la figure 4.23f est également absente, suggérant que la raie E1 ne soit pas alimentée par des porteurs thermoactivés de BQ plus hautes en énergie. Ce fait a été confirmé par la raie E1 de la figure 4.24 qui émet le plus bas en énergie dans tout le spectre, qui serait donc la plus affectée par des flux de porteurs venant d'autres boîtes.

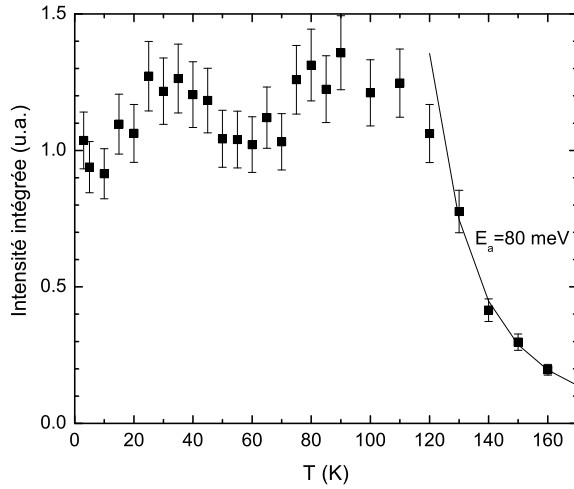


FIG. 4.25 –
Intensité intégrée de l'émission de la BQ E1 dans la figure 4.8a en fonction de la température.

4.3 Décalage de la bande interdite

En dehors du couplage exciton – phonon traité dans le paragraphe 4.1.3, les mesures de μ -PL en fonction de la température donnent directement l'évolution de la position des raies avec la température. Puisqu'une raie unique provient de la recombinaison d'excitons à partir d'un seul état discret, son décalage correspond à la variation de la bande interdite $E_g(T)$. Des décalages supplémentaires liés à des mécanismes de transfert thermoactivé de porteurs tels qu'ils apparaissent souvent en macro-PL [163] peuvent donc être exclus. De plus, à basse température, une raie unique est très fine et la mesure de sa position spectrale est très précise. On parvient ainsi à déterminer $E_g(T)$ avec une incertitude expérimentale qui peut atteindre quelques μeV seulement [164]. A plus haute température, une raie unique s'élargit certes et finit par disparaître totalement, ce qui représente une limite pour cette manière à déterminer $E_g(T)$. Pour tout composant optoélectronique, il est important de connaître la variation de la bande interdite du matériau semiconducteur qui représente la couche active du composant, car cette variation détermine la longueur d'onde à laquelle le composant va émettre à une température donnée. Ainsi nous nous intéressons au décalage de la bande interdite des systèmes de matériaux sur lesquelles notre émetteur à un photon sera basé, d'autant plus qu'il s'agit de le faire fonctionner à hautes températures. De manière plus importante, nous pouvons même nous servir de cette variation pour notre projet : puisque le décalage de la bande interdite est plus important que le décalage des modes de cavités [165], nous pouvons accorder l'émission d'une BQ avec un mode simplement en ajustant la température. Ceci est très utile parce que l'énergie d'émission d'une BQ unique, déterminée par ses dimensions et sa forme, n'est pas très bien contrôlée pour des BQ auto-assemblées. Le choix d'une température adéquate permet donc (dans une gamme limitée) d'obtenir, malgré tout, la bonne énergie d'émission. D'un point de vue plus fondamental, $E_g(T)$ nous renseigne aussi sur des aspects supplémentaires du couplage exciton – phonon, comme nous allons voir par la suite.

4.3.1 Rappels théoriques

De manière traditionnelle, on ajuste souvent, jusqu'à nos jours [166], le décalage de la bande interdite $E_g(T)$ par la relation de Varshni

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad , \quad (4.34)$$

où α et β sont des paramètres empiriques. α peut être identifié comme entropie de la bande interdite dans la limite $T \rightarrow \infty$ et β est comparable à la température de Debye Θ_D . Par contre, ce modèle *ad hoc* introduit par Varshni ne peut ni être déduit avec des arguments physiques ni décrire des courbes $E_g(T)$ expérimentales pour des températures très basses ($T < 100$ K) ou très hautes ($T > 500$ K) [167–169]. Avec des variantes du modèle de Varshni, où l'on utilise à la place de la relation (4.34) d'autres formules à trois paramètres [169] pour l'ajustement, on a, certes, obtenu en partie une meilleure description de données expérimentales ; cependant, ces modèles sont aussi peu justifiés physiquement que l'expression (4.34), et parfois, les paramètres introduits perdent en plus leur signification physique.

Il n'en est pas de même pour la formule à trois paramètres de Viña

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha \Theta}{2} \left(\coth \left(\frac{\Theta}{2T} \right) - 1 \right) \quad , \quad (4.35)$$

où l'on peut de nouveau identifier α avec l'entropie de la bande interdite à haute température et Θ avec la température moyenne des phonons. En effet, sous certaines conditions, l'expression (4.35) peut être déduit avec des arguments physiques : Pässler a montré en fait [170] que dans le cas de faible dispersion [167] (voir ci-dessous), la formule (4.35) découle de sa propre théorie semi-empirique, qui, cette fois-ci, est justifiée par des arguments physiques. Le modèle de Pässler prend comme point de départ la supposition généralement acceptée que le décalage de la bande interdite provient, en plus de la dilatation thermique du cristal, de l'interaction électron – phonon :

$$E_g(T) = E_g(0) - \int d(\hbar\omega) f(\omega) n(\omega, T) \quad (4.36)$$

Ici, $n(\omega, T)$ en tant que facteur de Bose-Einstein donne la probabilité d'occupation de phonons et $f(\omega)$ représente la fonction spectrale électron – phonon [170], qui peut s'écrire :

$$f(\omega) = \frac{\alpha}{k_B} \left(\varrho \frac{\omega}{\omega_0} + (1 - \varrho) \omega_0 \delta(\omega - \omega_0) \right) \quad (4.37)$$

Le terme linéaire dans l'expression (4.37) représente la contribution des phonons acoustiques de grande longueur d'onde (petit k), tandis que le terme singulier avec la fonction δ provient à la fois des phonons acoustiques de courte longueur d'onde et des phonons optiques. En fait, l'expression (4.37) n'est rien d'autre qu'une description simplifiée des courbes de dispersion des différents phonons. Si maintenant les phonons acoustiques de grande longueur d'onde peuvent être négligés ($\varrho \rightarrow 0$), la substitution de (4.37) dans (4.36) conduit au modèle de Viña (4.35). C'est pourquoi la relation (4.35) peut assez bien décrire $E_g(T)$ dans des matériaux dit «à faible dispersion», dans lesquelles la contribution des phonons de courte longueur d'onde et des phonons optiques est dominante.

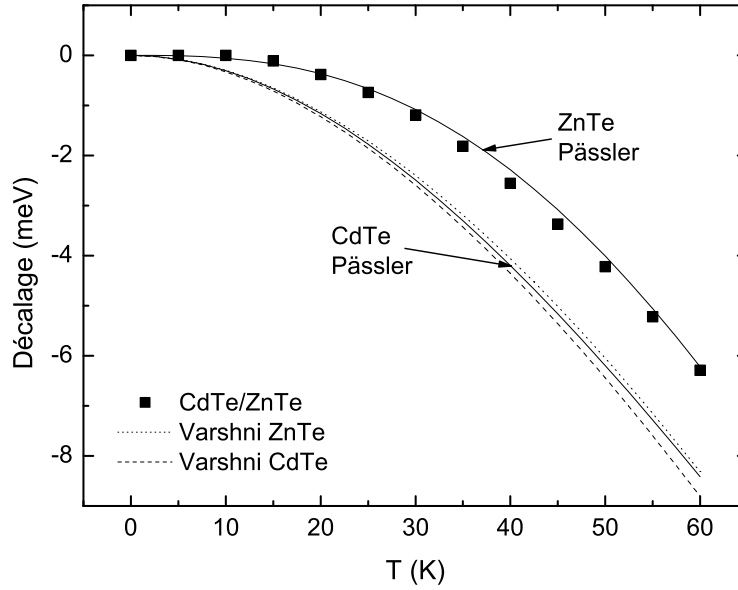


FIG. 4.26 – Décalages théoriques de la bande interdite avec la température pour CdTe et ZnTe selon le modèle (4.39) en utilisant les paramètres de [167] (courbes en continu). Les courbes en tirets et en pointillés montrent respectivement les courbes prévues pour CdTe et ZnTe selon l'équation (4.34). Les points représentent le décalage obtenu expérimentalement sur une BQ de référence CdTe/ZnTe [136].

Dans le cas général, la substitution de (4.37) dans (4.36) aboutit à la relation à quatre paramètres [170]

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha\Theta_0}{2} \left[\frac{\varrho}{2} \left(\sqrt[4]{1 + \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{4T}{\Theta_0} \right)^2 + \left(\frac{4T}{\Theta_0} \right)^4} - 1 \right) + (1 - \varrho) \left(\coth \left(\frac{\Theta_0}{2T} \right) - 1 \right) \right] \quad (4.38)$$

avec $\Theta_0 = \hbar\omega_0/k$. Si cette expression pour $E_g(T)$ est valable pour la plupart des matériaux (aussi pour ceux avec une dispersion intermédiaire ou même forte [167]), elle est relativement compliquée et peu adaptée pour un ajustement de données expérimentales. C'est pourquoi Pässler a développé un ajustement alternatif avec quatre paramètres [170], dont le point de départ est aussi l'expression (4.36), pour lequel par contre on considère une fonction spectrale électron – phonon de la forme $f(\omega) \propto \omega^\nu$, ce qui conduit à :

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha\Theta}{2} \left(\sqrt[p]{1 + \left(\frac{2T}{\Theta} \right)^p} - 1 \right) \quad (4.39)$$

Ici, les paramètres α et Θ ont essentiellement la même signification que dans le modèle (4.35). L'introduction du quatrième paramètre p peut apparaître raisonnable, puisque α et Θ ne règlent que l'échelle des axes respectivement de l'énergie et de la température ; la forme particulière de $E_g(T)$ cependant est exclusivement déterminée par p [167]. Plus la dispersion est faible, plus la valeur de p est grande. Ceci se voit très bien à l'aide des décalages théoriques de CdTe et ZnTe dans la gamme $0 < T \lesssim 35$ K (courbes en continu dans la figure 4.26). La courbe de CdTe, en tant que représentant de matériaux à forte

dispersion, est caractérisée par une décroissance importante, ce qui est une indication pour une contribution relativement forte de phonons de grande longueur d'onde et ce qui se traduit par une petite valeur de p dans l'expression (4.39) ($p = 1.97$). La courbe de ZnTe montre cependant un plateau bien prononcé, ce qui est caractéristique d'une dispersion plutôt faible, conduisant à une grande valeur de p ($p = 2.71$). Des courbes de $E_g(T)$ selon le modèle de Varshni (4.34) sont également représentées dans la figure 4.26 (courbes en pointillés et en tirets). On peut s'apercevoir qu'elles parviennent à décrire uniquement la bande interdite du CdTe — et plus généralement des matériaux à forte dispersion — de manière satisfaisante. Par contre, le modèle de Pässler (4.39) s'applique à la plupart des semiconducteurs jusqu'à des températures arbitrairement petites ; c'est pourquoi nous allons par la suite discuter des courbes théoriques uniquement de la forme (4.39).

4.3.2 Résultats sur nos boîtes

Dans la figure 4.26 nous avons également représenté la variation de la bande interdite obtenue à partir d'une raie de BQ CdTe/ZnTe [136]. Ces données expérimentales révèlent un aspect très intéressant : la raie suit la courbe théorique du matériau barrière (ZnTe). Ceci peut paraître étonnant dans un premier temps, puisque l'émission à partir de laquelle la courbe expérimentale a été déduite provient de la recombinaison de porteurs à l'intérieur de CdTe. Même en considérant des mécanismes d'interdiffusion ou de ségrégation, on pourrait au moins s'attendre à ce que l'émission de la BQ suive une courbe se trouvant entre les courbes théoriques de CdTe et de ZnTe. En suivant de nombreuses BQ sur d'autres échantillons de CdTe/ZnTe, nous avons cependant pu confirmer le décalage de la figure 4.26. Nous voyons une explication à cet effet dans le fait que la contrainte n'a été que partiellement relaxée lors de la formation des BQ. A cela s'ajoute l'encapsulation des BQ par la deuxième barrière de ZnTe, ce qui les reconstruit. Leur paramètre de maille devrait donc être très proche de celui de la barrière de ZnTe. De plus, il faut noter que des décalages $E_g(T)$ avec une faible dispersion (donc un tracé similaire à ZnTe) ont été déjà trouvés sur des superréseaux CdTe/ZnTe [170]. L'auteur a cependant laissé ouvert si la réduction de la contribution de phonons de grande longueur d'onde par rapport au matériau volumique de CdTe pourrait apparaître aussi dans d'autres nanostructures de tellurures.

Notre supposition que le paramètre de maille de la barrière ait une grande influence sur le décalage de la bande interdite semble être confirmée par les courbes $E_g(T)$ des échantillons B et C du paragraphe 4.2.3 qui sont représentées dans la figure 4.27a. On peut constater que les points expérimentaux des deux échantillons se trouvent *entre* les courbes théoriques du CdTe et du ZnTe. Nous attribuons ce comportement à la diminution du désaccord du paramètre de maille et, par conséquent, de la contrainte exercée sur les BQ qui proviennent de l'incorporation du Mg dans les barrières. De plus, on peut remarquer que le décalage mesuré sur l'échantillon C est plus près de la courbe théorique de CdTe que celui trouvé sur l'échantillon B. Ce phénomène pourrait être lié au fait que l'encapsulation des BQ avec une couche fine de MgTe avant le dépôt de ZnMgTe reconstruit probablement moins les BQ qu'une encapsulation directe avec ZnMgTe.

La figure 4.27b montre le décalage trouvé sur l'échantillon B sur une gamme de température plus grande. Nous voyons que le petit écart de la courbe théorique de ZnTe que nous venons de discuter à basse température continue à s'accroître dans un régime intermédiaire ($60 \lesssim T \lesssim 100$ K) avant de rediminuer aux températures les plus hautes. Nous supposons fortement que dans ce régime, l'écart soit surestimé en raison de l'asymétrie des ailes phonon qui apportent une erreur systématique à la mesure : si, à basse température, l'erreur est

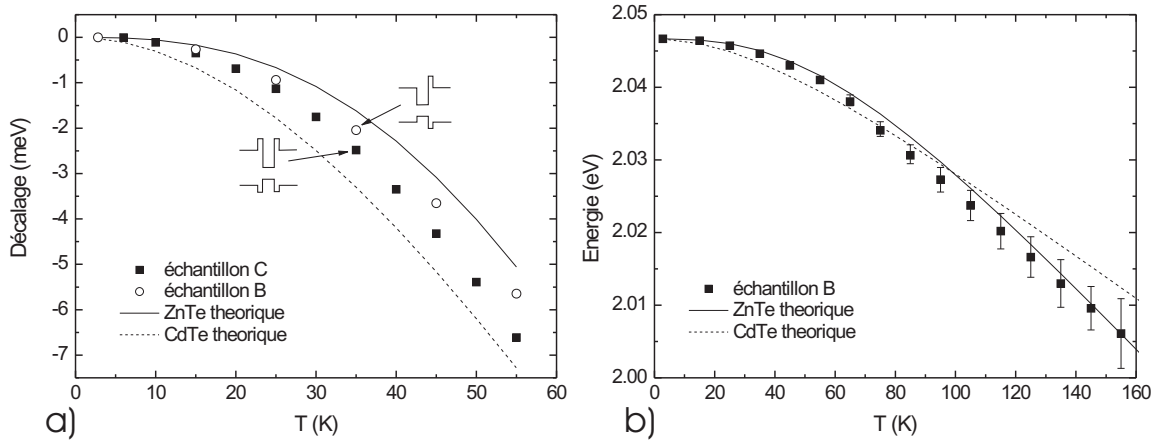


FIG. 4.27 – Décalage de l'émission (a) des BQ dans les figures 4.23b et c à basse température et (b) de la BQ dans la figure 4.23c dans une gamme de température plus grande. La barre d'erreur de chaque côté des points expérimentaux représente la demi-largeur à mi-hauteur de l'émission.

négligeable puisque la position énergétique est déterminée par un ajustement de la ZPL qui est très mince, cette dernière disparaît à $T \gtrsim 60$ K de sorte que la position énergétique doit être extraite des ailes phonon qui sont plus larges. De plus, leur asymétrie rend un ajustement difficile pendant le régime intermédiaire. L'intensité plus grande de l'aile phonon à basse énergie par rapport à celle à haute énergie conduit à un décalage systématique vers le rouge du maximum de l'émission par rapport à la bande interdite. Aux températures plus élevées, l'asymétrie commence toutefois à disparaître et un ajustement lorentzien [139] redevient possible. Pour illustrer ces différentes erreurs systématiques en fonction de la température nous avons représenté dans la figure 4.27b (et les figures analogues suivantes) la demi-largeur à mi-hauteur de l'émission en tant que barre d'erreur de chaque côté des points expérimentaux, ce qui est une limite supérieure (très exagérée !⁷) pour l'erreur systématique. Notons que l'asymétrie de l'émission dans le régime intermédiaire a été prise en compte par des barres d'erreur différentes de chaque côté.

Nous voyons que malgré toutes les difficultés dans le détail, le décalage spectral de l'émission d'une BQ unique CdTe/MgTe/Zn_{0.7}Mg_{0.3}Te avec la température peut être relativement bien approché par le décalage théorique de ZnTe. Cette règle simple pourra être utile si l'on veut prévoir rapidement l'énergie d'émission d'un émetteur à un photon basé sur ce type de boîtes à une température donnée.

L'évolution de la position spectrale d'une raie unique de CdSe avec la température est représentée dans la figure 4.28 à deux échelles différentes. Les courbes $E_g(T)$ théoriques selon le modèle (4.39) sont également montrées pour ZnSe et CdSe. Contrairement aux tellures, il n'existe pas, cette fois-ci, de grande différence entre les décalages du matériau barrière et du matériau de la couche active. Comme on peut voir dans la figure 4.28b, ceci conduit à un décalage expérimental très proche des deux courbes théoriques dans la gamme entière de température, excepté, bien entendu, dans le régime intermédiaire pour les mêmes raisons que celles mentionnées ci-dessus. Par contre, en se concentrant sur les basses températures (figure 4.28a), nous constatons un nouveau phénomène — physique

⁷Souvent, les auteurs indiquent plutôt $\sim 20\%$ même jusqu'à quelques % de la FWHM comme erreur systématique [164].

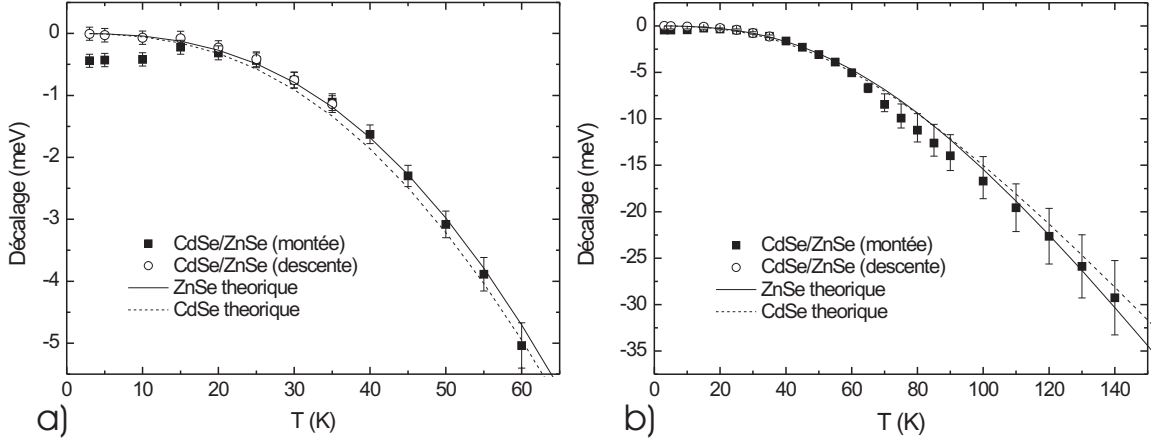


FIG. 4.28 – Décalage de l'émission de la BQ dans la figure 4.8a (a) à basse température et (b) dans une gamme de température plus grande. Nous avons mesuré les carrés en augmentant la température, les cercles en la descendant.

cette fois-ci, puisque l'erreur systématique y est négligeable : la position spectrale de la raie a des valeurs différentes suivant que les mesures sont effectuées en régime de montée de température ou de descente. Le décalage de l'émission se fait de manière irrégulière quand on augmente la température, tandis que la redescente en température aboutit à une variation de l'énergie d'émission en accord parfait avec les courbes théoriques. Finalement, bien que nous ayons regagné la température de départ (5 K), la raie de luminescence se trouve décalée de presque $500 \mu\text{eV}$, c.-à-d. de plus du double de sa FWHM ($215 \mu\text{eV}$). Nous attribuons ce comportement à des charges qui se sont piégées à proximité de la BQ pendant la descente initiale en température, puis dépiégées par thermoactivation pendant la montée (carrés), et finalement piégées à un autre endroit de l'échantillon pendant la redescente (cercles). Cette explication est aussi suggérée par le fait que la raie unique en question provient d'un échantillon traité en mésas qui se sont avérés plus sensibles aux effets de charges comme nous avons déjà vu dans le paragraphe 3.3.

4.4 Conclusion

Sur nos BQ de séléniures et surtout celles de tellurures, nous avons étudié deux phénomènes intervenant à hautes températures, l'interaction exciton – phonon et le transfert inter-boîte thermoactivé, qui risquent tous les deux de dégrader les performances d'une BQ unique en tant qu'émetteur à un photon.

L'interaction exciton – phonon devient la principale source de déphasage et d'élargissement des raies si la température est augmentée, pouvant sérieusement affecter l'émission de photons identiques de même que l'effet Purcell. L'influence des phonons se traduit par un élargissement de la ZPL, lié à l'interaction inélastique avec des phonons acoustiques et optiques, ainsi que par l'apparition d'ailes phonon, dues au couplage élastique avec les phonons acoustiques. Un traitement numérique des spectres a permis de distinguer ces deux contributions. Ainsi, nous avons pu mettre en évidence une réduction simultanée des deux contributions en passant de structures CdTe/ZnTe à des structures CdTe/ZnMgTe, ce qui a été expliqué par des BQ plus grandes selon l'axe de croissance et plus confinantes dans le plan de croissance si du Mg est incorporé dans les barrières.

L'amélioration du confinement dans le plan ne s'est cependant pas avérée suffisante pour diminuer de beaucoup l'échappement de porteurs thermoactivés à partir des BQ vers la couche de mouillage. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'incorporation du Mg dans les barrières augmente avant tout le confinement selon l'axe de croissance.

Pour une amélioration également plus importante dans le plan, nous avons introduit des structures CdTe/MgTe/ZnMgTe, dans lesquelles la couche de MgTe est destinée à agir en tant que couche de mouillage avec des états électroniques poussés vers les hautes énergies. Le meilleur confinement obtenu s'est traduit par une énergie d'activation plus grande, un régime non radiatif apparaissant à plus haute température et une décroissance moins prononcée de l'émission quand la température est augmentée. De plus, l'ajustement du temps de déclin par un modèle basé sur le calcul des probabilités d'occupation des états de BQ a également permis d'extraire un rehaussement des états délocalisés par rapport à l'état fondamental des BQ.

Les hautes températures montrent clairement les points forts des BQ de séléniures par rapport à celles de tellurures. Le meilleur confinement de ces premières conduit à une meilleure tenue en température de l'intensité des raies et à un transfert inter-boîte thermoactivé moins important. De plus, à partir des largeurs de raies uniques mesurées à de très hautes températures, nous trouvons que l'émission à un photon à la température ambiante n'est possible que sur les séléniures, en raison d'une énergie de liaison du biexciton suffisamment grande.

Sur les deux systèmes de matériaux, le décalage de la bande interdite a été déterminé jusqu'à ~ 150 K à partir de raies uniques. Dans les tellurures, où les matériaux de la couche active et des barrières ont des décalages très différents, le décalage des BQ suit approximativement celui du matériau barrière, ce que nous avons expliqué par un paramètre de maille des BQ proche de celui des barrières.

Emission à un photon

Il est temps de prouver que les BQ que nous venons d'étudier à basses et à hautes températures sont effectivement des émetteurs à un photon dans le sens qu'elles émettent un seul photon à la fois. Avant d'apporter notre preuve expérimentale essayons d'abord de comprendre ce que nous allons mesurer et de situer les BQ par rapport aux autres candidats pour l'émission à un photon.

5.1 Rappels théoriques

La mise en évidence que les BQ sont des émetteurs à un photon a été faite avec le dispositif expérimental de type Hanbury Brown & Twiss (HBT) que nous avons présenté dans le paragraphe 2.2. Le fait que deux photons ne sont jamais émis en même temps rend impossible l'évènement qu'un de ces photons va dans le premier bras de détection au moment où l'autre photon entre dans le second bras. Les signaux **START** et **STOP** ne peuvent donc jamais être déclenchés en même temps. En conséquence, la fonction de corrélation $g^{(2)}(s)$ définie par l'expression (2.4) est nulle au temps $s = 0$ entre les évènements **START** et **STOP**. En analogie au paragraphe 2.2, nous appelons ce temps « s » pour rappeler qu'il s'agit d'un *intervalle* de temps, compté à partir du signal **START** jusqu'au signal **STOP**, et non du temps absolu t d'un évènement quelconque. Nous voulons maintenant nous poser la question quelle est la forme mathématique pour $g^{(2)}(s)$ que nous attendons en théorie.

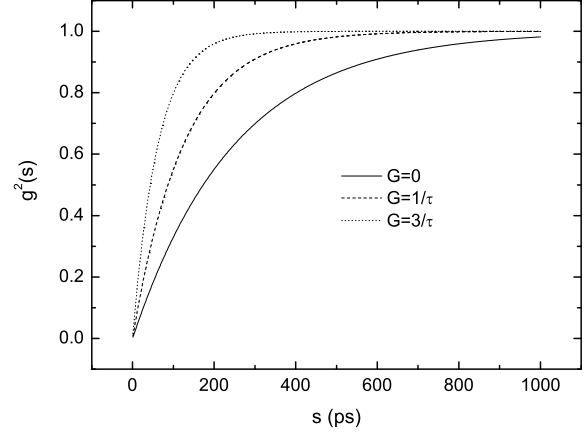
Considérons une BQ unique et nommons p_0, p_1, \dots, p_N les probabilités que la boîte contienne $0, 1, \dots, N$ excitons, en analogie avec la procédure du paragraphe 3.7. La somme sur toutes les probabilités d'occupation vaut toujours 1 selon l'équation (3.9). La BQ est pompée en continu, optiquement ou électriquement, avec un taux de peuplement G . Nous nous plaçons dans le cas de faible excitation, de sorte que les probabilités p_2, \dots, p_N soient quasiment nulles. De plus, nous ne considérons que l'exciton radiatif (et pas l'exciton noir) avec un temps de vie nommé τ . L'évolution temporelle des probabilités d'occupation est alors décrite par

$$\frac{dp_0}{dt} = -G p_0 + \frac{p_1}{\tau} \quad (5.1)$$

$$\frac{dp_1}{dt} = +G p_0 - \frac{p_1}{\tau} \quad (5.2)$$

En insérant $p_0 + p_1 = 1$ dans (5.2) nous obtenons une équation différentielle uniquement

FIG. 5.1 –
Fonction de corrélation du deuxième ordre $g^{(2)}(s)$ en fonction de la puissance de pompe G avec un temps de vie $\tau = 250$ ps.



pour $p_1(t)$. Afin de faire le lien avec $g^{(2)}(s)$, nous pouvons interpréter un signal **START** comme moment où nous sommes sûrs que la BQ vient d'émettre un photon et qu'elle ne contient pas d'excitons. Il s'ensuit la condition limite $p_1(0) = 0$. Après l'évènement **START**, nous attendons le signal **STOP** et nous mesurons le temps s entre ces deux signaux. En répétant cette mesure beaucoup de fois, nous obtenons l'histogramme $g^{(2)}(s)$ qui peut être interprété comme probabilité de détection du **STOP** à un temps s après le **START**. L'évènement **STOP** nous indique qu'un autre photon¹ a été émis par la BQ, et que celle-ci contenait un exciton juste avant l'émission. Nous pouvons donc utiliser les signaux **STOP** comme moniteur pour le peuplement de la BQ par un exciton et identifier la probabilité $g^{(2)}(s)$ de détection du **STOP** à la probabilité $p_1(s)$ que la BQ contienne un exciton à un temps s après le **START** (à un facteur multiplicatif près). La résolution de l'équation (5.2) donne

$$p_1(s) = \frac{G\tau}{1 + G\tau} \left(1 - e^{-(\frac{1}{\tau} + G)s} \right) = \frac{G\tau}{1 + G\tau} g^{(2)}(s) \quad , \quad (5.3)$$

où nous retrouvons une formule pour $g^{(2)}(s)$ souvent utilisée dans la littérature [51, 58]. Cette fonction est représentée dans la figure 5.1 pour plusieurs taux de pompes G . L'histogramme réellement mesuré est symétrique par rapport à $s = 0$, un s négatif signifiant simplement que le **STOP** a été détecté avant le **START**. $g^{(2)}(s)$ montre donc un «creux» à $s = 0$, dont la largeur dépend du taux de pompage G ainsi que de la durée de vie τ excitonique. Comme il a été illustré aussi par le passé [57], le creux est d'autant plus mince que la puissance de pompe G est forte. Un temps de vie τ court, comme il est attendu pour les BQ II-VI, amincit également le creux, ce qui nous a conduit à employer des PM pour pouvoir encore résoudre le creux à $g^{(2)}(0)$ (voir paragraphe 2.2). Le fait que le creux dépend de ces deux paramètres peut être compris intuitivement de la manière suivante : après un signal **START** où la BQ est vide dans un premier instant, un exciton doit être créé, ce qui fait intervenir la pompe, et l'exciton doit se recombiner pour être détecté en tant que **STOP**, ce qui fait intervenir le temps de vie.

La forme de l'expression (5.3) illustre qu'une expérience de corrélation peut non seulement être une preuve pour l'émission à un photon, mais aussi une mesure du temps de vie. La difficulté est que le deuxième paramètre G n'est pas forcément bien accessible expérimentalement. Certes, dans la limite $G \rightarrow 0$, la décroissance exponentielle dans (5.3) est directement donnée par τ , de façon que G n'intervient plus sur la largeur du creux à $g^{(2)}(0)$. Cette limite est cependant souvent difficile à réaliser dans l'expérience puisque la

¹mais pas nécessairement le photon directement après, en raison de la limite de faible détection

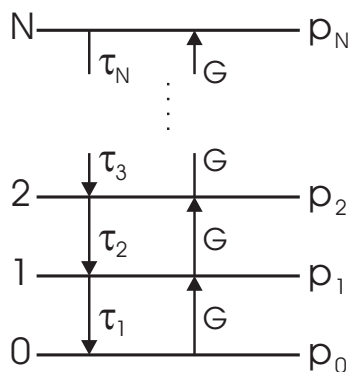


FIG. 5.2 –

Niveaux d'énergie d'une BQ occupée de $0, 1, \dots, N$ excitons. Les flèches représentent les taux (de pompe G ou de recombinaison $1/\tau_i$) pour le passage d'un niveau à un autre.

puissance de pompe intervient au carré dans le temps d'acquisition² et que pour obtenir des temps raisonnables, on doit souvent exciter la BQ assez fortement. Une réglage optimal pour avoir directement accès à τ est de se placer avec la pompe juste au début du régime de saturation de la BQ. Ce début est relativement facile à déterminer si l'intensité de la raie excitonique est mesurée en fonction de la puissance de pompe [43]. En début de saturation, la puissance d'excitation est telle que les excitons apportés à la boîte par la pompe compensent exactement les pertes par recombinaison. Il s'ensuit $G = 1/\tau$. A l'aide de la relation (5.3), nous voyons que de nouveau, la décroissance exponentielle ne dépend que de τ . Elle est par contre deux fois plus rapide, et le creux à $g^{(2)}(0)$ est deux fois plus mince.

Il faut souligner que la forme (5.3) pour $g^{(2)}(s)$ est seulement valable sous des conditions de faible excitation, c.-à-d. quand le nombre moyen d'excitons par boîte ne dépasse pas 1 [58]. L'application de l'expression (5.3) à des densités d'excitation plus fortes [57] n'est pas correcte. Ce dernier cas nécessite la prise en considération de complexes multiexcitoniques plus grands. Ainsi Regelman *et al.* ont ajusté leur spectres d'auto-corrélation sous forte excitation avec un modèle [58] qui représente une généralisation du modèle avec lequel nous avons déduit la relation (5.3), supposant des peuplements de la BQ allant de 0 à N excitons (figure 5.2). En prenant les mêmes notations que ci-dessus, nous écrivons les équations différentielles à résoudre

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} p_0 \\ p_1 \\ p_2 \\ \dots \\ p_N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -(G + \frac{1}{\tau_0}) & \frac{1}{\tau_1} & & & \\ G & -(G + \frac{1}{\tau_1}) & \frac{1}{\tau_2} & & \\ & G & -(G + \frac{1}{\tau_2}) & \frac{1}{\tau_3} & \\ & & & \dots & \\ & & & G & -\frac{1}{\tau_N} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p_0 \\ p_1 \\ p_2 \\ \dots \\ p_N \end{pmatrix} \quad (5.4)$$

avec τ_i , temps de vie du $i^{\text{ème}}$ multiexciton ($\tau_0 = \infty$). Par ce modèle, Regelman *et al.* ont pu reproduire une observation expérimentale très étonnante à première vue qui illustre le fait que les spectres d'auto-corrélation sous forte excitation ne peuvent plus être décrits par la relation (5.3) : lorsque la puissance de pompe est augmentée, le creux de $g^{(2)}(s)$ se «bouche», donnant l'impression que le dégroupement de photons disparaît. Ensuite, le dégroupement a même l'air de se transformer en groupement (c.-à-d. $g^{(2)}(s) > 1$). Certes, le creux à $g^{(2)}(0)$ est en réalité toujours présent, et c'est seulement l'amincissement mentionné ci-dessus en combinaison avec la résolution temporelle finie du dispositif qui donne l'impression que le creux se bouche. Néanmoins le groupement est réel et peut être compris ainsi de manière

²avant la saturation de la BQ, bien entendu, c.-à-d. dans le régime où l'intensité de PL croît linéairement avec la puissance du laser

qualitative : si en moyenne la BQ est peuplée par N excitons, avec $N \gg 1$, la probabilité qu'un seul exciton ($i = 1$) (donnant le **STOP**) soit détecté est plus grande si un autre exciton (donnant le **START**) est détecté juste avant ou juste après que dans le cas général ($i = N$). Dans ce sens, l'exciton **START** sert en quelque sorte de sonde pour détecter les moments où la BQ n'est exceptionnellement peuplée que par un exciton.

Au lieu de l'expression (5.3), on peut aussi souvent trouver dans la littérature [53, 171] une fonction de corrélation de la forme $g^{(2)}(s) = 1 - a \exp(-s/\tau_m)$. Une valeur pour a inférieure à la valeur théorique de 1 est effectivement souvent trouvée dans l'expérience signifiant que le creux à $g^{(2)}(0)$ ne descend pas jusqu'à 0, ce qui peut avoir plusieurs raisons : d'une part, la résolution temporelle des dispositifs est limitée, surtout en raison du *jitter* des détecteurs (APD, PM), mais aussi à cause de la dispersion de la ligne de retard ou de la résolution temporelle de la carte de corrélation elle-même. Tous ces effets font que la relation (5.3) doit, en toute rigueur, être convoluée par la réponse du système afin de pouvoir décrire l'histogramme de corrélation mesuré, ce qui implique toujours une valeur $a < 1$. D'autre part, la détection d'un signal parasite, qui ne vient pas de l'émetteur à un photon étudié, fait également monter la valeur à $g^{(2)}(0)$. Un tel signal peut être un indice pour un filtrage optique non idéal, laissant passer par exemple le signal d'autres émetteurs ou le laser diffusé. Eventuellement, le signal parasite est spectralement parfaitement superposé avec le signal de l'émetteur à un photon. Dans le cas de BQ, des raies multiexcitoniques d'autres boîtes ou la queue de bande de la couche de mouillage sont des sources typiques pour de tels signaux parasites.

Notons à la fin de ce paragraphe que l'émission à un photon peut être démontrée aussi avec une excitation pulsée où l'histogramme d'auto-corrélation a une forme très différente de l'équation (5.3). Il consiste cette fois-ci en une séquence de pics qui sont séparés par la période de répétition du laser et dont la largeur dépend en général de la résolution temporelle du système de même que de la durée de vie. L'absence du pic central à $s = 0$ traduit l'impossibilité que plus d'un photon soit émis par impulsion laser. Pour ce faire, il faut, bien entendu, que d'une part la durée de l'impulsion soit très inférieure à la durée de vie τ et que, d'autre part, la période de répétition soit très supérieure à τ [53]. Ainsi, on évite, respectivement, que deux excitons soient formés pendant la même impulsion et que l'émetteur ne soit pas encore vidé au moment de la prochaine impulsion. Malgré ces précautions, il existe certains processus qui peuvent entraîner une émission de plus d'un photon par impulsion : dans le cas où les mécanismes d'alimentation de l'émetteur avec des excitons sont du même ordre de grandeur que la durée de vie, la BQ peut être repeuplée par un deuxième exciton après la recombinaison du premier ; dans le cas de BQ, ces excitons pourraient venir de la couche de mouillage ou de BQ plus hautes en énergie (voir paragraphes 3.7 et 4.2.3). Le photorecyclage, c.-à-d. la recombinaison d'excitons (générés par l'impulsion laser) dans des états plus hauts en énergie que l'état de la BQ, donnant des photons qui sont réabsorbés par la BQ, peut également produire des excitons «retardés» dans la boîte. Tous ces effets peuvent, bien entendu, être évités par une excitation résonnante.

5.2 Quelques résultats expérimentaux précédents

Par le passé, l'émission à un photon a été démontrée sur de nombreux objets uniques dont les plus connus sont rassemblés dans le tableau 5.1 avec leurs avantages et inconvénients respectifs. Parmi eux, les molécules [116] et les nanocristaux (souvent à base de CdSe [51], justement) sont les premiers à avoir été étudiés, mais présentent de sérieux désavantages si

	Molécules	Nanocristaux	Centres colorés	BQ
Temp. de fonctionnement	ambiante	ambiante	ambiante	basse
Blanchissement	oui	oui	non	non
Clignotement	non	oui	non	non
Largeur spectrale	fine	fine	large	fine

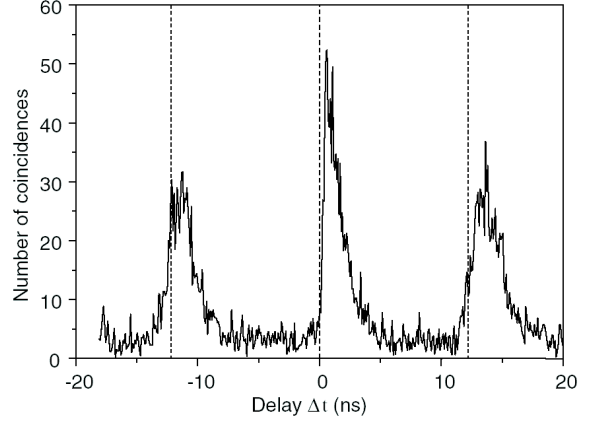
TAB. 5.1 – *Émetteurs à un photon : avantages et désavantages.*

l'on recherche un émetteur qui soit fiable et durable. Selon le tableau 5.1, les centres colorés NV (*nitrogen vacancy*) dans du diamant [172] peuvent certes remédier à ce problème, mais présentent une largeur spectrale importante. De plus, avec le signal du centre coloré lui-même, on détecte aussi un fond relativement important. Si le passage d'un cristal volumique de diamant à un nanocristal a permis de réduire ce fond [173, 174], il a provoqué aussi un rallongement du temps de vie, avec toutes les conséquences négatives exposées dans le paragraphe 1.2. Des atomes d'azote, en tant qu'accepteurs dans un puits quantique de ZnSe pouvant lier des excitons, sont un autre exemple pour des impuretés agissant comme émetteurs à un photon [171]. Cette dernière approche a l'avantage que l'énergie d'émission des accepteurs est bien connu et reproductible à 1 meV près, ce qui facilite leur intégration dans des cavités dont les paramètres doivent toujours être adaptés à la longueur d'onde de l'émetteur particulier.

Si les BQ auto-assemblées ont une dispersion spectrale beaucoup plus grande que les accepteurs d'azote, il ressort du tableau 5.1 qu'elles sont des candidates très intéressantes pour l'émission à un photon. Seule la température limite de fonctionnement relativement basse, surtout des semiconducteurs III-V, est un inconvénient, auquel on peut remédier en passant à des semiconducteurs II-VI qui ont une séparation X – XX plus grande. Pour les BQ CdSe/ZnSe, le paragraphe 4.3.2 a suggéré que l'émission à un photon devrait être possible jusqu'à la température ambiante. Cependant il ne faut pas perdre de vue que l'émission d'une BQ unique n'est plus «fine» à température élevée. Outre que les points considérés dans le tableau 5.1, l'atout particulier des BQ est le fait qu'elles peuvent être intégrées dans toutes sortes de dispositifs réalisables avec la technologie des semiconducteurs. Pour l'émission à un photon, leur intégration dans une jonction *pn* (pour réaliser un pompage électrique) ou dans des microcavités (voir ci-dessous) est particulièrement intéressante.

Le système de BQ le plus étudié dans des expériences de corrélation de photon est InAs/GaAs. De nombreuses expériences d'auto-corrélation avec une excitation continue [53, 54, 57, 58] ou pulsée [53, 54, 120] démontrent bien l'émission à un photon. L'intérêt particulier du dernier cas réside dans le fait que l'on peut contrôler précisément les moments où les photons uniques sont émis, puisque ces moments sont imposés par les impulsions du laser. Pour un émetteur à un photon efficace, on souhaite que *chaque* impulsion produise un photon unique. Pour se placer dans une telle situation, il faut exciter la BQ de manière à la peupler avec plus d'un exciton par impulsion en moyenne et donc à saturer largement la transition excitonique [52]. De plus, il faut que l'efficacité de la BQ soit proche de 1 (ce qui est généralement le cas). Mais pour que le photon unique produit par la boîte puisse être utile, il faut encore qu'il sorte de l'échantillon, ce qui est problématique dans les semiconducteurs, dans lesquels la réflexion totale interne joue un grand rôle en raison de l'indice optique élevé. Nous avons vu dans le paragraphe 2.5 que la microscopie à immersion peut agrandir l'angle solide de sortie des photons, ce qui est une approche qui a été en effet souvent employée par le passé, soit avec de l'huile [172–174], soit avec des lentilles à

FIG. 5.3 –
Histogramme de corrélation croisée exci-
ton – biexciton sur une BQ InAs/GaAs
excitée par un laser impulsional.
D'après la référence [56].



immersion solide (SIL) [53, 54]. Des miroirs en surface arrière [54, 175] peuvent également contribuer à une meilleure collection. Toutes ces approches ne permettent cependant pas de s'approcher considérablement de la situation idéale dans laquelle 100% des photons puissent sortir de l'émetteur. C'est à ce niveau qu'il devient intéressant d'intégrer les BQ dans des microcavités, dans lesquelles ils peuvent profiter de l'effet Purcell, avec tous les avantages exposés dans le paragraphe 1.2 que cela implique. Puisque la technologie est la plus mûre sur les semiconducteurs III-V, uniquement des BQ InAs/GaAs ont été, jusqu'ici, intégrées dans des cavités, soit dans des microdisques [52], soit dans des micropiliers avec deux miroirs de Bragg [41, 176]. Par rapport aux microdisques, ces derniers ont l'avantage que l'émission est directive et qu'elle peut être facilement couplée à une fibre optique ou dirigée vers un détecteur. Ainsi, Pelton *et al.* ont démontré que 40% des photons peuvent sortir d'un micropilier en régime de saturation [176].

En dehors du système InAs/GaAs, on ne trouve que peu d'études de corrélation de photons sur des BQ semiconductrices. Des expériences sous excitation continue ou pulsée ont été néanmoins réalisées sur des BQ InP/GaInP [175], qui ont l'avantage que leur luminescence se situe au maximum de l'efficacité de détection de détecteurs à un photon à base de silicium. Ce nouveau système de boîtes n'a cependant pas pu lever la grande limitation du système plus connu InAs/GaAs, à savoir l'impossibilité d'émission à un photon à hautes températures. Si des expériences de corrélation à 30 K sur InAs/GaAs [54] ou à 50 K sur InP/GaInP [175] ont suggéré un fonctionnement possible jusqu'à la température d'azote liquide (77 K), on reste encore loin de la température ambiante. Ceci a motivé Sebald *et al.* à utiliser des BQ CdSe/ZnSe pour démontrer l'émission à un photon jusqu'à 200 K sous excitation pulsée [59]. La valeur de $g^{(2)}(0)$ à 200 K était cependant relativement importante, en raison de la contribution d'autres BQ à l'émission de la BQ étudiée. Il faut souligner que le signal d'autres BQ, contrairement à celui du biexciton, ne représente pas une limitation fondamentale, puisqu'il peut être diminué si l'on réduit le nombre de BQ détectées.

Des expériences de corrélation croisée ont été également réalisées sur des BQ InAs/GaAs sous excitation pulsée [56] ou continue [56, 121] de même que sur des BQ CdSe/ZnSe sous excitation pulsée uniquement [122]. Par la suite l'histogramme de corrélation croisée entre une raie i et une raie j est noté $g_{i,j}^{(2)}(s)$. L'intérêt des corrélations croisées est l'identification de cascades radiatives qui se traduisent par une asymétrie de $g_{i,j}^{(2)}(s)$ par rapport à $s = 0$. L'exemple le plus étudié est la cascade biexciton – exciton [56, 121]. Nous voulons expliquer l'asymétrie dans le cas d'excitation pulsée (figure 5.3). L'histogramme $g_{X,XX}^{(2)}(s)$ montre une séquence de pics qui sont espacés de la période de répétition du laser, en analogie avec

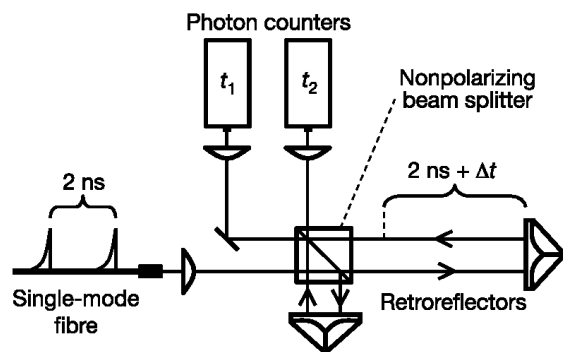


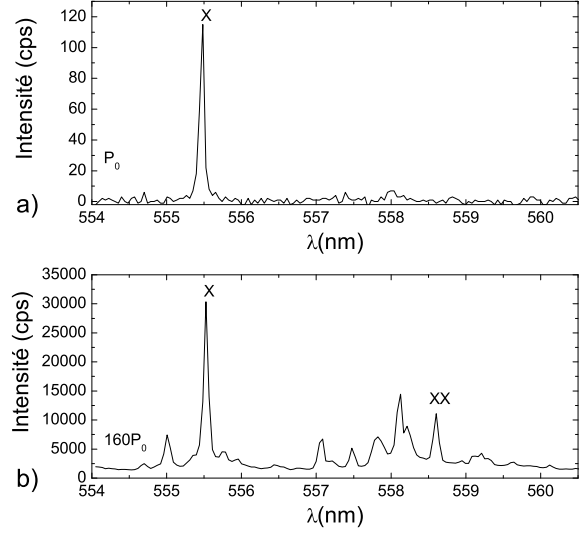
FIG. 5.4 – Dispositif expérimental utilisé pour démontrer l’indiscernabilité des photons. D’après la référence [113].

un histogramme d’auto-corrélation sous excitation pulsée. Contrairement à ce dernier, un pic central à $s = 0$ apparaît dans $g_{X,XX}^{(2)}(s)$. Il correspond en fait à des événements où le biexciton et l’exciton détectés proviennent de la même impulsion laser. Le pic central n’est pas situé de manière symétrique par rapport à $s = 0$, mais se trouve entièrement à $s > 0$, puisque l’exciton est toujours détecté après le biexciton. Le fait que le pic central est nul à $s < 0$ traduit l’impossibilité que la BQ émette deux paires de photon pendant la même impulsion laser. L’asymétrie du pic central se retrouve aussi sur les autres pics de la figure 5.3. Avec une excitation continue, Kiraz *et al.* ont également réalisé une expérience de corrélation croisée sur un trion et un exciton, afin de pouvoir identifier le trion [121]. Du fait que ces deux émissions ne constituent pas une cascade radiative, un groupement de photons est absent. Un dégroupement à $s = 0$ est cependant observé, puisqu’une BQ ne peut pas être à la fois chargée et neutre. L’identification du trion était alors possible en raison de l’asymétrie trouvée sur la courbe expérimentale $g_{X,X-}^{(2)}(s)$. En effet, la détection d’un exciton après celle d’un trion est plus rapidement possible que la détection d’un trion après celle d’un exciton, puisque dans le premier cas, seule une charge élémentaire (un trou) doit transférer dans la boîte après la première détection, tandis que le second cas nécessite le transfert de trois charges.

L’indiscernabilité de photons émis par une BQ en tant que source à photons uniques n’a été démontrée, pour l’instant, que par un seul groupe [113]. Pour ce faire, un photon a été retardé dans un bras d’un interféromètre de type Michelson afin de le faire interférer avec le prochain photon émis au niveau d’une lame 50/50 que les deux photons rejoignent par ses deux faces opposées (figure 5.4). Si les deux photons sont identiques, ils doivent tous les deux partir dans la même direction, déclenchant soit un signal **START**, soit un signal **STOP**, dans les deux bras correspondants d’une détection de type HBT. Du fait que les signaux **START** et **STOP** ne sont jamais déclenchés en même temps, une valeur proche de zéro a été trouvée à $s = 0$ dans l’histogramme de corrélation. Le fait que cette valeur n’était tout de même pas nulle a été expliqué par le temps de relaxation fini des porteurs vers l’état fondamental (malgré l’excitation résonnante sur un état excité de la boîte) et éventuellement par une décohérence induite par des phonons ou des fluctuations de charges à proximité de la BQ.

La génération de paires de photons intriqués par une BQ unique n’a pas encore pu être démontrée jusqu’ici. Benson *et al.* ont néanmoins proposé un dessin pour un émetteur à deux photons intriqués, basé sur une BQ unique de InAs intégrée dans une jonction *pin* de GaAs [102]. Les niveaux de dopages sont choisis de façon à pouvoir faire transférer par effet tunnel deux électrons dans la boîte à une certaine tension V_e , puis deux trous à une tension plus élevée V_h . Ceci aboutit à la formation du biexciton, produisant *sur demande* exacte-

FIG. 5.5 –
Spectre de PL de la BQ étudiée en
corrélacion de photons (a) à basse excita-
tion (arbitrairement nommée P_0) et (b) à
forte excitation ($160 P_0$). Les raies X et
XX sont respectivement attribuées à l'ex-
citon et au biexciton.



ment deux photons par cycle $V_e - V_h$. Du fait que les deux excitons formant le biexciton ont des spins opposés, les polarisations des deux photons sont également opposées (σ^+ et σ^-), pourvu que la BQ soit symétrique. Puisque l'on ne peut pas prédire la séquence de polarisation des photons émis, il s'agit alors d'un état intriqué $|\psi\rangle = 1/\sqrt{2}(|\sigma^+\rangle_1|\sigma^-\rangle_2 + |\sigma^-\rangle_1|\sigma^+\rangle_2)$, où les indices 1 et 2 font respectivement référence au premier et au second photon. Inspiré de cette proposition, il y a eu plusieurs tentatives expérimentales pour démontrer l'intrication entre les émissions excitonique et biexcitonique : soit par de la corrélation croisée sur l'exciton et le biexciton [121], soit par de l'auto-corrélation sur les raies de l'exciton et du biexciton *détectées ensemble*, avec une puissance d'excitation telle que les deux raies aient la même intensité intégrée [54]. Dans ces deux approches, on n'a pas pu constater une corrélation prononcée en polarisation, ce qui peut éventuellement s'expliquer par une décohérence de spins [102, 121] ou un déphasage induit par les phonons [54]. Il faut souligner que dans le cas d'une BQ asymétrique, les polarisations (linéaires) de l'exciton et du biexciton sont au contraire corrélées (voir paragraphe 3.5), comme il a été montré expérimentalement par des expériences de corrélation croisée exciton – biexciton en fonction de la polarisation, sous excitation pulsée [122]. Là aussi, la corrélation en polarisation n'était pas parfaite, en raison des mécanismes mentionnés ci-dessus.

5.3 Identification des raies

Avant de réaliser des mesures de corrélation avec le dispositif HBT de la figure 2.4 en utilisant les PM, nous nous sommes servis des CCD du monochromateur pour observer le spectre de μ -PL afin de choisir une BQ qui soit bien appropriée à nos besoins. Pour minimiser le signal parasite qui ne vient pas de la raie en question nous avons fait attention à une grande séparation spectrale entre les raies et à un fond continu le plus petit possible. Puisque ces critères étaient, au début de ce travail, mieux réalisés sur les BQ de CdTe/ZnTe, nous avons choisi ce système pour réaliser les premières expériences de corrélation, qui seront présentées dans ce travail ; des études analogues sur les séléniures ont été faites par la suite dans le cadre de la thèse de C. Couteau.

Ensuite, la BQ choisie devait clairement montrer la raie du biexciton XX à de fortes densités d'excitation pour pouvoir faire, en plus de l'auto-corrélation sur la raie excitonique

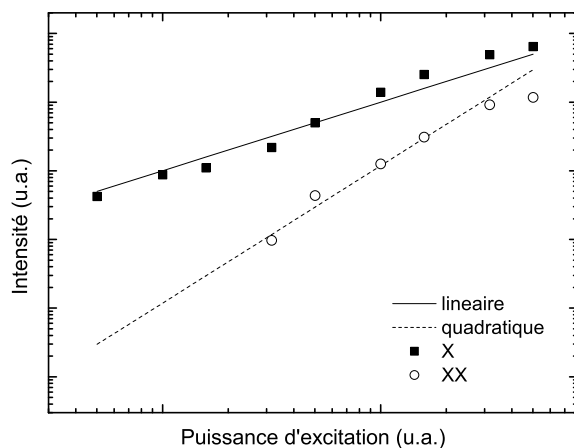


FIG. 5.6 –
Intensité intégrée des raies X et XX de la figure 5.5 en fonction de la puissance d'excitation.

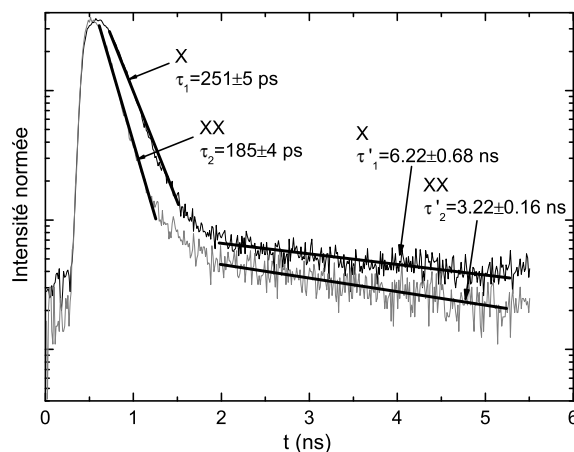


FIG. 5.7 –
Histogramme de corrélation croisée entre le laser et les raies X et XX de la figure 5.5, mesuré avec le dispositif expérimental de la figure 2.4 en utilisant un laser TiSa impulsionnel. Les deux raies montrent un déclin biexponentiel avec les constantes de temps indiquées.

X, la corrélation croisée X – XX. Finalement, nous avons dû prendre en compte le fait que l'efficacité de nos PM décroît fortement à partir de ~ 570 nm, ce qui rendait la plupart des BQ CdTe/ZnTe inutilisables, leur émission étant centrée vers 600 nm. Néanmoins, sur le côté des hautes énergies, quelques BQ répondant à tous ces critères ont pu être identifiées. La figure 5.5 en montre un exemple. A faible puissance d'excitation, seule la raie nommée X apparaît dans le spectre. Quand on excite plus fortement, plusieurs nouvelles raies émergent, dont une étiquetée XX à $13 \text{ meV} = 3.1 \text{ nm}$ plus bas en énergie que la raie X. A partir de cette séparation énergétique nous attribuons respectivement les raies X et XX à l'exciton et au biexciton.

Afin de vérifier cette hypothèse nous avons mesuré l'intensité intégrée des raies X et XX en fonction de la puissance d'excitation. Comme on peut constater à l'aide de la figure 5.6³, nous trouvons, pour une excitation pas trop forte, une croissance linéaire pour la raie X et quadratique pour la raie XX, confirmant notre attribution (voir aussi le paragraphe 3.5) ; aux excitations les plus fortes, un début de saturation est observé sur les deux raies. De plus, toujours avec le dispositif de la figure 2.4, nous avons mesuré le temps de déclin sur ces deux raies, qui est représenté dans la figure 5.7. La valeur de $\tau_1 = 251 \text{ ps}$ pour la raie X est typiquement attendue pour une raie excitonique dans CdTe/ZnTe [88]. Ensuite, le temps de déclin plus petit de $\tau_2 = 185 \text{ ps}$ trouvé sur la raie XX est un indice supplémentaire pour une transition biexcitonique. Notons que nous trouvons un rapport de 0.7 entre τ_2 et

³L'étalonnage de la puissance d'excitation en unités de $1/\tau_1$ est fait ci-dessous.

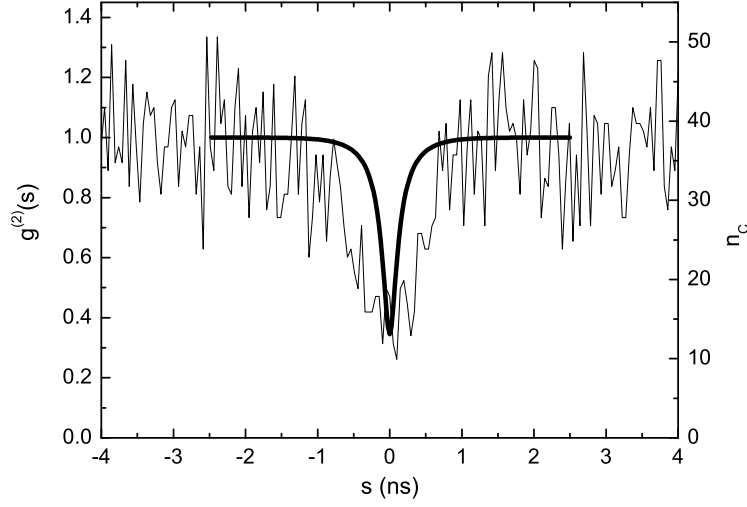


FIG. 5.8 – Histogramme d’auto-corrélation sur la raie X de la figure 5.5. L’axe de gauche donne la fonction d’auto-corrélation $g^{(2)}(s)$ et l’axe de droite le nombre non normalisé de coïncidences. La courbe représente l’histogramme attendu par le modèle à N excitons [58], où nous avons pris en compte la résolution temporelle du dispositif.

τ_1 qui est très similaire à des résultats expérimentaux dans la littérature [97, 130] obtenus sur différents systèmes de BQ.

Dans la figure 5.7 nous constatons aussi que le déclin se fait, en fait, de manière biexponentielle puisqu’une composante longue durée est observée sur les deux raies. Cette dernière est probablement la signature de la présence de l’exciton noir [97]. Des mesures du déclin en fonction de la température pourraient éclaircir ce point, parce que la composante longue durée devrait diminuer si l’on augmente la température [177]. Nous reviendrons sur l’exciton noir dans les prochains paragraphes.

5.4 Auto-corrélation

La figure 5.8 montre une mesure d’auto-corrélation sur la raie excitonique de la figure 5.5. Pour ces mesures nous avons calibré la puissance d’excitation en unités de $1/\tau_1$, où τ_1 est toujours le temps de vie de l’exciton comme dans les équations (5.4). Ceci a été fait [178] par comparaison de courbes de saturation (du type de la figure 5.6) avec des courbes théoriques de la probabilité p_1 qui est de la forme :

$$p_1 = \frac{G}{\frac{1}{\tau_1} + G + \tau_2 G^2 + \tau_2 \tau_3 G^3} \quad (5.5)$$

Nous obtenons cette courbe en résolvant les équations (5.4) dans le cas stationnaire ($dp_i/dt = 0$) avec jusqu’à $N = 3$ excitons dans la boîte et en utilisant $\sum_{i=0}^3 p_i = 1$. Dans l’équation (5.5) les temps de déclin τ_1 et τ_2 sont connus par la mesure du paragraphe précédent, et le temps de déclin du triexciton τ_3 qui n’est pas très critique a été extrait de mesures précédentes [88] de l’intensité de raies en fonction de la puissance d’excitation. Ainsi l’auto-corrélation dans la figure 5.8 a été mesurée avec un taux de pompage de $G = 0.65/\tau_1$, c.-à-d. 65% de la saturation.

Par ailleurs, chaque point expérimental de l'histogramme correspond au nombre de coïncidences comptées dans une fenêtre temporelle (un canal) d'une certaine largeur Δs . Nous avons choisi une valeur de $\Delta s = 49$ ps, qui est très inférieure à la résolution temporelle (140 ps) du dispositif et aux temps caractéristiques à mesurer. Pendant le temps d'intégration total de $T = 12600$ s, les taux de comptage dans les deux bras de détection **START** et **STOP** étaient typiquement de $n_{\text{start}} = 10000$ coups par seconde (cps) et $n_{\text{stop}} = 7000$ cps. Puisque le taux de coïncidences (en cps) dans un canal de largeur Δs est donné par $n_{\text{start}} n_{\text{stop}} \Delta s$, le nombre total n_c de coïncidences (sans dimension) dans un tel canal s'écrit :

$$n_c = T n_{\text{start}} n_{\text{stop}} \Delta s \quad (5.6)$$

Les données expérimentales brutes (axe de droite) doivent donc être normalisées par la valeur (5.6) pour accéder à la fonction d'auto-corrélation $g^{(2)}(s)$ (axe de gauche). D'autre part, nous avons pris en compte le signal de fond qui était de 10% environ pour chaque bras ($n_{\text{start}}^d = 1000$ cps et $n_{\text{stop}}^d = 800$ cps). Il a été obtenu dans une région spectrale près de la raie X où il n'y a pas de raies de BQ. La correction à faire sur $g^{(2)}(s)$ en présence d'un fond s'écrit [172]

$$g_c^{(2)}(s) = \frac{1}{\rho^2} (g_{\text{nc}}^{(2)}(s) - (1 - \rho^2)) \quad \text{avec} \quad \rho = \frac{S}{S + B} \quad , \quad (5.7)$$

où ρ est le rapport signal sur bruit et $g_c^{(2)}(s)$ et $g_{\text{nc}}^{(2)}(s)$ représentent respectivement les données corrigées et non corrigées par rapport au fond. Le dégroupement de photons, qui apparaît dans la figure 5.8 en tant que réduction du taux de comptage autour de $s = 0$, traduit le fait que notre BQ est bien un émetteur à un photon.

Nous avons également calculé la prédiction pour $g^{(2)}(s)$ par le modèle à N excitons (5.4) (avec $N = 3$), en prenant pour les temps de déclin τ_i les mêmes valeurs que pour l'étalonnage de la puissance d'excitation (voir ci-dessus). La figure 5.8 montre la prédiction du modèle, après l'avoir convoluée par une Gaussienne d'une FWHM de 140 ps pour prendre en compte la résolution temporelle de notre dispositif. Si la valeur de $g^{(2)}(0)$ a pu être reproduite, on doit constater qu'il y a une différence d'un facteur de 4 entre la FWHM de la courbe expérimentale et celle prévue par le modèle. Cette différence a été observée sur plusieurs autres BQ du même échantillon et peut être donc considérée comme un résultat «typique». Il est intéressant de noter qu'une divergence analogue entre théorie et expérience a déjà été trouvée par le passé sur les semiconducteurs III-V [179]. Puisqu'une FWHM expérimentale plus longue suggère l'influence d'une constante de temps plus longue, la présence de l'exciton noir en serait éventuellement une explication possible. La mesure directe du déclin de l'exciton avec sa forme biexponentielle dans le paragraphe précédent parle aussi en faveur de cette hypothèse, de même que le résultat de corrélation croisée que nous allons voir dans la suite.

5.5 Corrélation croisée

Pour mesurer la corrélation croisée entre les raies X et XX de la figure 5.5 nous avons réglé l'un des monochromateurs sur l'exciton et l'autre sur le biexciton correspondant. Le résultat est représenté dans la figure 5.9. La puissance de pompe était de $G = 0.204/\tau_1$, les taux de comptage typiques de $n_{\text{start}} = 4800$ cps sur le biexciton et $n_{\text{stop}} = 7600$ cps sur l'exciton. Pour obtenir la fonction de corrélation croisée $g_{\text{X,XX}}^{(2)}(s)$ (axe de gauche), nous

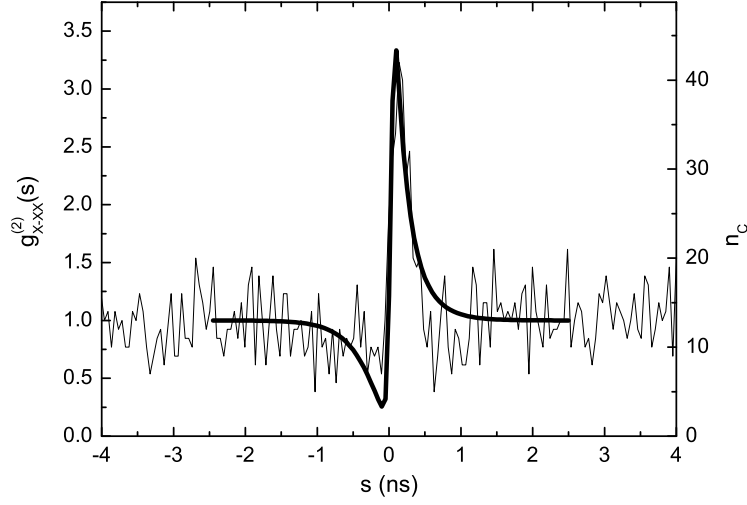


FIG. 5.9 – Histogramme de corrélation croisée sur les raies X (signal *STOP*) et XX (signal *START*) de la figure 5.5. L’axe de gauche donne la fonction de corrélation $g_{XX}^{(2)}(s)$ et l’axe de droite le nombre non normalisé de coïncidences. La courbe représente l’histogramme attendu par le modèle à N excitons [58], où nous avons pris en compte la résolution temporelle du dispositif.

avons de nouveau normalisé le nombre de coïncidences (axe de droite) par la valeur (5.6) en considérant la largeur des canaux de $\Delta s = 49$ ps et le temps d’intégration choisi de $T = 9720$ s. Puis, $g_{XX}^{(2)}(s)$ a été corrigé par rapport au signal de fond à nouveau de l’ordre de 10% ($n_{\text{start}}^d = 400$ cps et $n_{\text{stop}}^d = 600$ cps). Notre résultat expérimental fait clairement apparaître le groupement de photons qui est attendu pour $s > 0$ [56] ; il traduit la forte probabilité de détecter l’exciton directement après le biexciton. Pour $s < 0$ cependant, on attend un effet de dégroupement, car après la détection de l’exciton, la BQ est vide et met du temps avant d’être repeuplée par deux excitons formant le biexciton. Ce dégroupement apparaît moins clairement dans notre résultat expérimental.

La courbe théorique dans la figure 5.9 est à nouveau le résultat prédit par le modèle (5.4) si l’on considère jusqu’à $N = 4$ excitons dans la BQ. Pour cette courbe nous avons pris les mêmes temps de déclin τ_i que dans le paragraphe précédent. Maintenant nous observons, contrairement à la mesure d’auto-corrélation de la figure 5.8, que la courbe théorique décrit bien le résultat expérimental, en particulier la décroissance du groupement de photons à $s > 0$. La divergence d’un facteur 4 entre les constantes de temps de la courbe théorique et l’histogramme expérimental, observée dans le paragraphe précédent, n’est, en effet, plus présente. Ceci suggère fortement l’influence de l’exciton noir qui serait responsable du mauvais accord entre modèle et expérience dans la figure 5.8. En effet, la recombinaison du biexciton déclenchant le *START* dans la mesure de corrélation croisée ne fait pas intervenir d’états noirs. Le biexciton lui-même en tant qu’état initial est brillant, et sa recombinaison conduit toujours à un exciton brillant en tant qu’état final.

5.6 Conclusion

En collaboration avec C. Couteau, nous avons conçu un dispositif expérimental de corrélation avec une résolution temporelle de 140 ps, qui est la meilleure valeur rapportée jusqu'ici. Elle a été obtenue grâce à l'emploi de PM au lieu d'APD pour la détection de l'émission. Ce dispositif nous a permis de réaliser les toutes premières expériences de corrélation avec une excitation continue sur des BQ II-VI épitaxiées qui sont caractérisées par un temps de vie court de l'ordre de 250 ps. De plus, une amélioration importante de l'efficacité de collection par un facteur 3 à 4, que nous avons obtenue grâce à l'utilisation de SIL en zircone, s'est avérée indispensable pour la réalisation de nos expériences avec des temps d'acquisition raisonnables.

L'histogramme d'auto-corrélation obtenu sur la transition excitonique d'une BQ unique CdTe/ZnTe montre du dégroupement de photons à l'origine, ce qui est une preuve incontestable de l'émission de photons uniques. La valeur non nulle à l'origine est compatible avec la résolution finie de notre dispositif de même que les signaux parasites qui ont été mesurés indépendamment. Par contre, le temps de déclin que l'on peut extraire de la largeur du creux à l'origine est très supérieure au temps de déclin mesuré directement sur la même raie par une expérience indépendante de corrélation croisée laser – PL excitonique. Nous attribuons cette divergence, déjà observée auparavant sur les BQ III-V, à l'influence de l'exciton noir.

Cette hypothèse est confirmée par le déclin biexponentiel de l'exciton qui apparaît dans notre mesure directe du déclin, de même que par l'absence d'une quelconque divergence de temps de déclin dans les mesures de corrélation croisée exciton – biexciton effectuée sur la même boîte. Le bon accord des temps de déclin dans ce cas s'explique par le fait que pour la transition biexcitonique, ni l'état initial (le biexciton), ni l'état final (l'exciton) ne peuvent être noirs.

Par ailleurs, la forme asymétrique de l'histogramme de corrélation croisée confirme bien notre attribution des deux raies détectées à l'exciton et au biexciton, que nous avons faite auparavant par des mesures de l'intensité des raies en fonction de la puissance d'excitation et par les mesures directes du déclin de la luminescence.

Conclusion générale

Nous avons réalisé des dispositifs expérimentaux de spectroscopie spatialement résolue avec une excitation locale d'environ $1.5\ \mu\text{m}$. Un montage de micro-photoluminescence et un dispositif de corrélation de photons avec une détection Hanbury Brown and Twiss ont été mis en place. Ce dernier est caractérisé par une résolution temporelle de 140 ps, qui est la meilleure valeur rapportée jusqu'à présent.

Ces outils ont permis d'évaluer la possibilité d'utiliser des boîtes quantiques (BQ) uniques auto-assemblées comme émetteurs à un photon opérationnels à haute température avec un taux d'émission renforcé par l'effet Purcell. Deux systèmes de BQ récemment introduits dans notre laboratoire, CdTe/(MgTe)/ZnMgTe et CdSe/ZnSe, ont été comparés entre eux.

Pour des températures en dessous de celle d'azote liquide, la condition d'observation de l'effet Purcell est assurée par le fait que les élargissements et dédoublements de raies sont petits par rapport aux largeurs de modes (9 meV) qui ont été obtenues dans des microcavités avec des miroirs diélectriques. Le dédoublement des raies excitoniques est dû à l'asymétrie des BQ et apparaît surtout dans les tellurures, moins dans les séléniures, probablement parce que la plupart des raies dans ces derniers sont des trions. L'élargissement, quant à lui, provient de fluctuations de charges au voisinage des boîtes à des échelles de temps très différentes ($\ll 1\ \text{s}$ à $\gg 1\ \text{min}$). A des températures finies s'ajoute l'interaction exciton – phonon qui devient la contribution prédominante à l'élargissement au-delà de $\sim 50\ \text{K}$.

Dans nos échantillons, l'émission de photons *uniques* en elle-même est garantie par la possibilité d'obtenir des raies bien isolées sans émission parasite superposée spectralement, avec des résolutions spatiales réalisables ($\sim 100\ \text{nm}$). Pour que des photons générés «sur demande» par une excitation pulsée soient toujours uniques, une réduction des mécanismes de transfert inter-boîte serait souhaitable. En raison d'une densité de BQ généralement forte dans les séléniures, le transfert par effet tunnel peut y jouer un rôle important. Les tellurures, quant à eux, sont plus affectés par le transfert thermoactivé à cause d'un confinement des trous plus faible.

L'apparition très rare de phénomènes de clignotement ou de disparition de raies garantit en général un bon rendement et un fonctionnement fiable de l'émetteur à un photon. Les séléniures se sont avérés plus susceptibles à la disparition de raies, probablement en raison du grand nombre de BQ chargées.

La comparaison d'échantillons masqués et processés en mésas a montré que tous les phénomènes liés à des charges sont généralement renforcés dans les mésas. Il faut en tenir compte puisque la fabrication de micropiliers implique des étapes technologiques comparables à celles pour la réalisation des mésas.

Dans le cas où les photons uniques doivent en plus être *indiscernables*, le dédoublement et surtout l'élargissement des raies, introduisant un déphasage entre les photons émis, limitent le nombre de BQ qui se prêtent à l'exploitation. Même dans les meilleurs cas et à basse température, on est face à des élargissements de $\sim 150 \mu\text{eV}$ (avec une excitation non résonnante) provenant de fluctuations spectrales en dessous de la seconde. La génération de paires de photons *intriqués* selon la proposition de Benson *et al.* [102] devrait être délicate avec nos BQ, en raison des doublets d'asymétrie fréquents dans les tellurures et du fort mélange entre trous lourds et trous légers observé sur les séléniures.

Dans la gamme des très hautes températures, les séléniures se sont avérés clairement plus avantageux. Le meilleur confinement des porteurs dans les boîtes conduit, avec un transfert thermoactivé plus petit, à une émission qui décroît moins rapidement lorsqu'on augmente la température. De plus, l'énergie de liaison du biexciton plus grande permet l'émission de photons uniques jusqu'à la température ambiante, malgré l'élargissement des raies lié aux phonons. Nous avons néanmoins trouvé des pistes pour améliorer les performances des BQ de tellurures à haute température. En passant du système CdTe/ZnTe au système CdTe/ZnMgTe, nous avons obtenu une réduction simultanée de l'interaction inélastique et du couplage élastique avec les phonons. Puis, l'introduction de structures (MgTe)/CdTe/MgTe/ZnMgTe a conduit à un meilleur confinement dans le plan de la croissance qui se traduit par une meilleure tenue en température de l'intensité de l'émission et par une énergie d'activation de mécanismes non radiatifs plus grande.

L'émission de photons uniques finalement a été démontrée sous excitation continue sur des BQ de tellurures par la première expérience de corrélation qui a été jamais faite sur ces matériaux. En comparant les temps de vie déterminés soit par l'expérience d'auto-corrélation, soit par la mesure directe de l'émission en fonction du temps, nous trouvons un désaccord que nous attribuons à l'exciton noir. Ceci se justifie car ce désaccord n'apparaît pas dans des expériences de corrélation croisée entre le biexciton et l'exciton.

Perspectives

Plusieurs aspects expérimentaux et théoriques de ce travail peuvent être approfondis. L'excitation résonnante par exemple devrait diminuer les phénomènes liés à des charges, notamment la grande largeur spectrale des raies. Ensuite, l'étude de la cascade radiative par des expériences résolues en temps pourrait être étendue à des complexes multiexcitoniques. Le choix de raies spectralement plus isolées devrait alors permettre une comparaison quantitative avec la théorie.

En ce qui concerne les modélisations, une compréhension quantitative des ailes phonon des BQ de séléniures serait souhaitable, afin de séparer proprement le couplage élastique de l'interaction inélastique en analogie avec nos travaux sur les tellurures. De plus, la résolution de l'équation de Schrödinger en considérant le mélange entre trous lourds et trous légers devrait permettre de reproduire les intensités des quadruplets du trion sous champ magnétique en fonction du facteur g du trou.

Pour améliorer d'avantage le confinement des porteurs dans les BQ de tellurures, on peut penser à augmenter l'interdiffusion par des recuits afin de diminuer l'influence de la couche de mouillage. Les recuits pourraient également servir à réduire le temps de déclin [180] ainsi que le dédoublement des raies par une symétrisation des BQ dans le plan [181].

L'accord des raies avec les modes de cavité peut, alternativement à la variation de la température de l'échantillon, se faire également par l'application d'un champ électrique. Les premiers essais sur nos échantillons ont échoués pour l'instant mais ces études doivent se poursuivre.

A

Relaxation par phonons optiques

Dans cet annexe, nous voulons brièvement présenter des mesures d'excitation de la photoluminescence (PLE pour *photoluminescence excitation*) réalisés dans nos BQ de séléniures. Seuls des ensembles de boîtes ont été étudiés. Ceci nous a permis d'identifier les phonons optiques et d'éclaircir le phénomène de dépendance des spectres de μ -PL à la longueur d'onde du laser, que nous avons rencontré dans le paragraphe 3.5 dans le contexte du biexciton.

Le dispositif expérimental utilisé est celui d'un dispositif standard de macro-PL, sauf que le laser est remplacé par une lumière blanche filtrée par un monochromateur pour sélectionner une longueur d'onde excitatrice particulière. Pour toutes les expériences nous avons choisi une FWHM spectrale d'excitation de 4 meV environ. Ensuite, en plus de la détection par une CCD, la détection à une seule longueur d'onde à l'aide d'un PM est possible. Si cette détection est faite en fonction de l'énergie d'excitation, on obtient des spectres de PLE.

La figure A.1a montre des spectres de PLE pour les trois énergies de détection indiquées dans la figure A.1b par des flèches. Nous pouvons constater, du côté des hautes énergies, une marche vers 2.8 eV dont la position énergétique absolue ne varie pas avec l'énergie de détection. Cette marche correspond à la barrière de ZnSe dont la largeur de bande interdite à 0 K est 2.825 eV [167]. Ensuite, du côté des basses énergies, nous voyons une marche qui se décale avec l'énergie de détection, et qui est simplement due à la détection de la lumière excitatrice diffusée par la surface de l'échantillon. De manière plus importante, nous voyons dans les spectres H et M des oscillations quand l'excitation est proche de la détection. Puisqu'elles se déplacent avec l'énergie de détection, nous les attribuons à des répliques de phonon à partir de l'énergie d'excitation. A l'aide du spectre H, nous déduisons une énergie $\hbar\omega_{LO}$ du phonon LO de 30 meV en bon accord avec des observations précédentes [44]. En comparant les spectres de PLE entre eux, nous constatons aussi qu'en diminuant l'énergie de détection (passage du spectre H au spectre B), les oscillations sont de moins en moins bien visibles. Nous attribuons cette tendance, qui est également bien visible dans la référence [148] sur des BQ CdTe/ZnTe, au fait que dès que l'excitation se fait dans les boîtes (ou des potentiels localisateurs en général) et non dans les états parfaitement délocalisés de la couche de mouillage ou de la barrière, la relaxation des excitons vers les BQ détectées se fait surtout par effet tunnel avec l'émission de phonons acoustiques plutôt que par émission de phonons optiques. Les boîtes ne sont alors en quelque sorte plus alimentées «directement» par le laser, mais par leurs boîtes voisines. Puisque l'énergie des

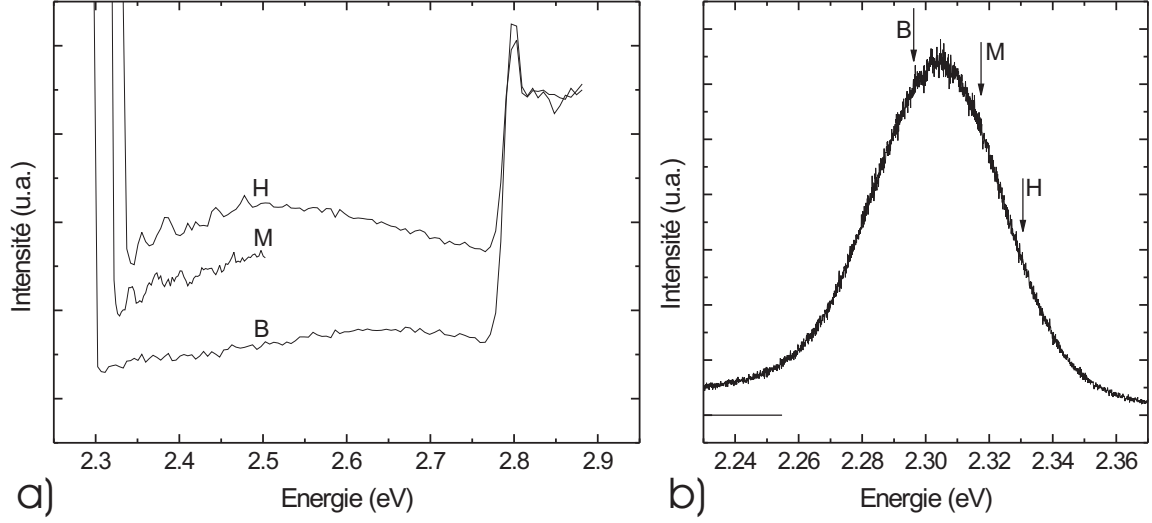


FIG. A.1 – (a) Spectres de PLE sur un ensemble de BQ CdSe/ZnSe (échantillon de la figure 3.24) obtenus aux énergies de détection qui sont indiquées dans (b) par des flèches. Les spectres sont décalés en direction verticale pour un meilleur aperçu. (b) Spectre de PL avec une excitation à 400 nm.

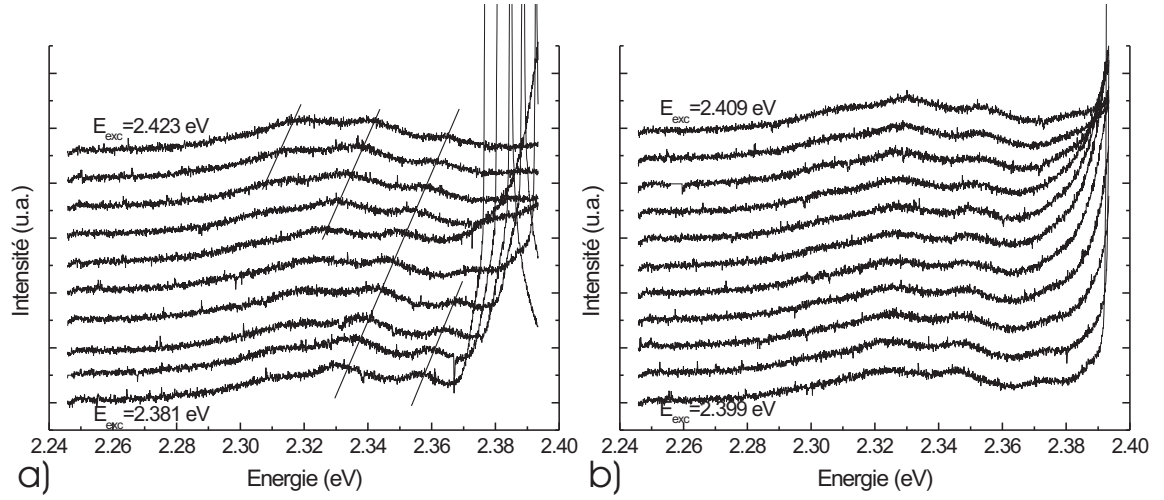


FIG. A.2 – Spectres de PL sur l'échantillon de la figure A.1 obtenus avec des énergies d'excitation entre les valeurs indiquées (le pas d'un spectre à l'autre est toujours le même).

phonons acoustiques varie de manière continue, la relaxation correspondante ne donne pas lieu à des modulations. Ainsi on peut comprendre pourquoi même la première oscillation disparaît quasiment dans le spectre B : en plaçant l'énergie d'excitation $\hbar\omega_{LO} = 30$ meV plus haut que l'énergie de détection, nous excitons dans la distribution des boîtes. Dans cette situation ou même pour une énergie d'excitation plus haute, la relaxation «sur les derniers 30 meV» avant la détection se fait dans les boîtes, et ce préférentiellement par émission de phonons acoustiques.

La cascade des phonons optiques se voit aussi dans la figure A.2a, qui représente une succession de spectres de PL où l'énergie d'excitation varie progressivement. L'attribution

des oscillations à des phonons optiques à partir de l'énergie d'excitation est confirmée par leur décalage avec l'énergie d'excitation et la bonne séparation spectrale entre les énergies des maxima des oscillations (indiqués par des droites) et l'énergie d'excitation. Le fait que le flanc des hautes énergies est systématiquement plus modulé se confirme également. Ceci peut expliquer pourquoi dans le paragraphe 3.5, nous avons vu varier la forme des spectres de μ -PL avec la longueur d'onde du laser en observant des boîtes à haute énergie.

De manière surprenante, le cinquième spectre à partir du haut de la figure A.2a montre une queue de luminescence à partir de l'énergie d'excitation beaucoup plus grande que sur les autres spectres. On peut s'apercevoir dans la figure A.2b, où le pas entre deux énergies d'excitations voisines a été réduit, qu'il ne s'agit pas d'une irrégularité, mais d'une croissance, puis d'une décroissance régulière de cette queue. Cette résonance de l'énergie d'excitation pourrait éventuellement correspondre à l'exciton dans la couche de mouillage.

B

Effet Purcell dans des micropiliers

Dans cet annexe nous voulons présenter des résultats préliminaires sur des BQ de sélénures mises dans une microcavité planaire d'une dimension latérale de $1.4 \mu\text{m}$. Il s'agit donc d'une structure finale telle que représentée dans la figure 1, et nous nous attendons à ce que les propriétés optiques des boîtes soient modifiées par l'effet Purcell. La figure B.1 montre des spectres résolus dans le temps qui ont été obtenus avec une streak caméra ; l'interprétation et le traitement de ces images ont déjà été expliqués dans le paragraphe 3.7.

L'ensemble des raies montre des temps de déclin très inférieurs à la valeur habituelle de 250 ps. De manière plus importante, les temps de déclin varient d'une raie à une autre. Nous expliquons donc ces temps courts par l'effet Purcell plutôt que par de la recombinaison non radiative. En effet, cette dernière raccourcirait le temps de déclin de toutes les raies de façon similaire, tandis que l'effet Purcell peut influencer sur le temps de déclin des raies de manière très différente (par exemple en fonction de leur accord avec les modes).

En augmentant la puissance, nous voyons que certaines raies, qui sont indiquées par des traits blancs dans la figure B.1a et qui apparaissent toutes dès la puissance d'excitation la plus faible, se décalent vers des temps plus grands. Nous expliquons ce décalage par la cascade radiative à partir de complexes multiexcitoniques de plus en plus grands (figure 3.33), en analogie avec nos résultats similaires du paragraphe 3.7 sur des BQ hors cavité. Le retardement du maximum se confirme dans la figure B.2b qui montre des profils temporels de l'émission à l'énergie de la raie E1 : plus la puissance est grande, plus le maximum est retardé. Notons que le premier maximum à $t = 0$ ps est essentiellement dû à un fond continu, faussant le comportement de montée, moins celui de descente. La présence de ce fond nous empêche de discuter le retardement de l'émission des raies de manière plus quantitative.

Plus bas en énergie que la raie E1 se trouve la raie E2 (figure B.1b) qui croît plus rapidement avec la puissance et qui montre un temps de déclin plus court selon la figure B.2a. Notons que celle-ci a été obtenue à partir du spectre à la plus faible puissance d'excitation où le fond est faible et où son influence sur les temps de déclin est négligeable. Les propriétés des raies E1 et E2 suggèrent la présence d'une paire exciton – biexciton, ce qui nous ferait retrouver la relation typique entre les deux temps de déclin de $\tau_2 = 0.7\tau_1$ souvent rapportée dans la littérature [97, 130]. Par contre, cette relation n'est généralement plus valable pour des BQ situées dans une cavité car les facteurs de Purcell sont généralement différents pour l'exciton et son biexciton correspondant. Ainsi, il est plus raisonnable d'ex-

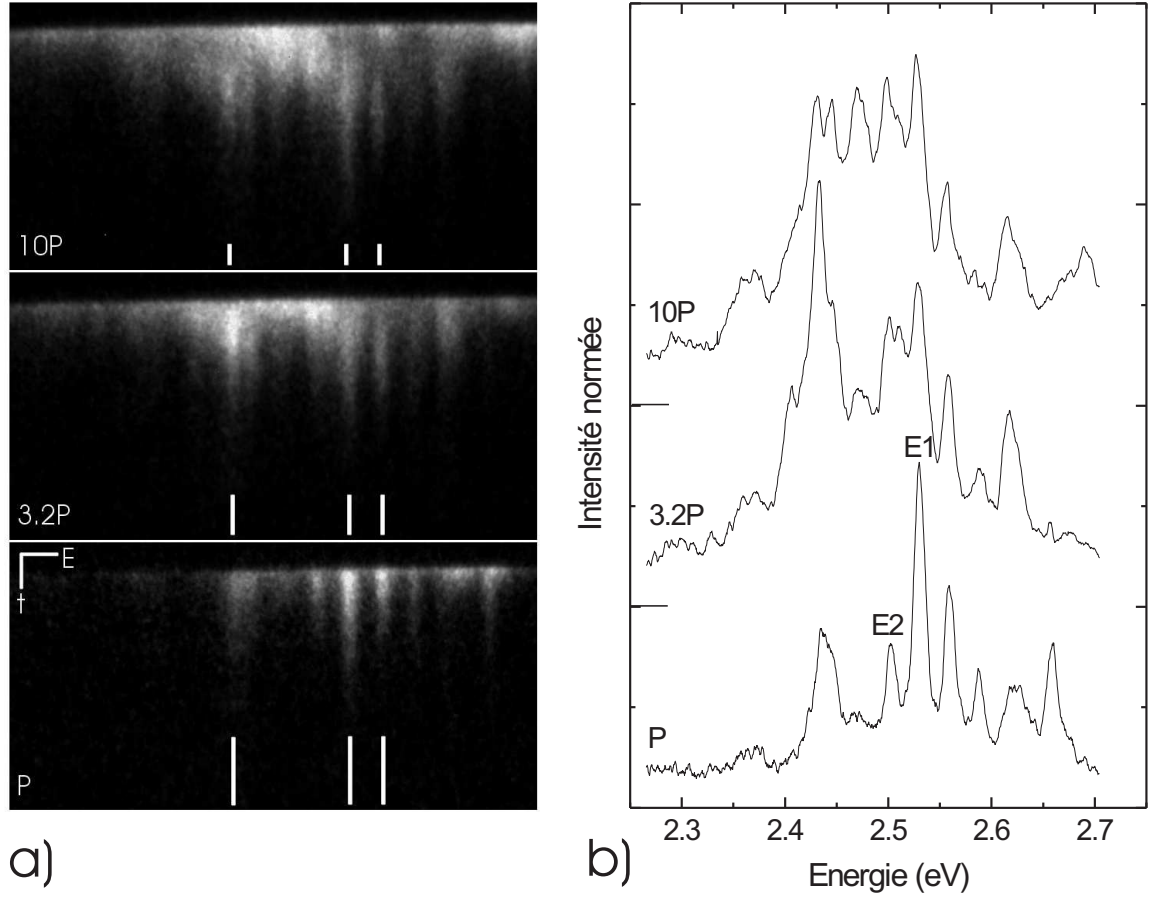


FIG. B.1 – Spectres de μ -PL (a) résolus et (b) intégrés en temps de BQ CdSe/ZnSe placées dans une microcavité planaire en fonction de la puissance d'excitation P . Mesure faite en collaboration avec I. C. Robin et S. Carayon.

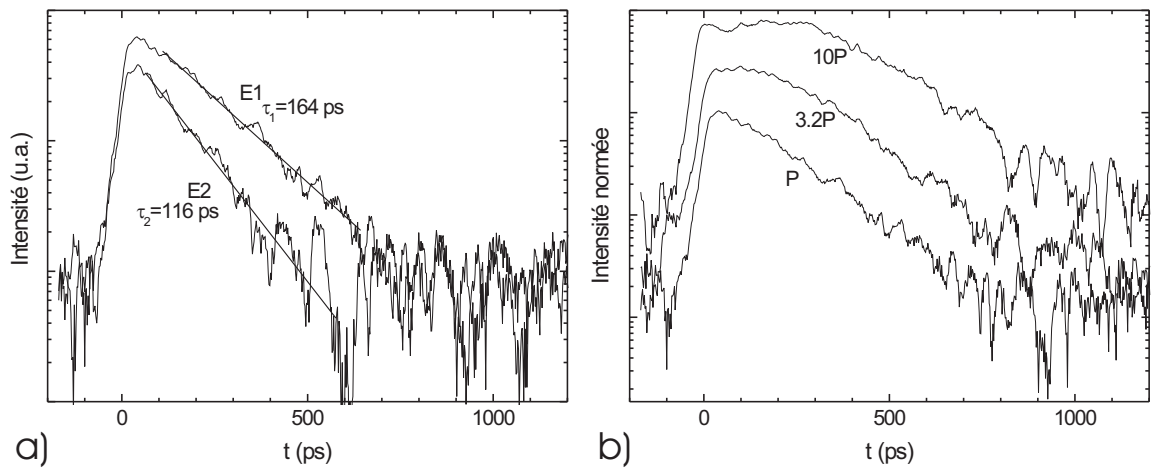


FIG. B.2 – Intensité de PL en fonction du temps (a) des raies $E1$ et $E2$ de la figure B.1b à la puissance d'excitation P et (b) de la raie $E1$ pour différentes puissances d'excitation. Les courbes dans (b) sont décalées en direction verticale pour un meilleur aperçu.

plier les différentes caractéristiques de E2 par rapport à E1, concernant le temps de déclin et l'évolution de l'intensité, par un effet Purcell plus grand sur E2 que sur E1. En tout cas, les positions spectrales de E1 et E2 correspondent à des énergies de modes que nous attendons pour un micropilier de $\sim 1.4 \mu\text{m}$. Le lecteur intéressé à une discussion plus approfondie de l'effet Purcell et des modes de cavité est renvoyé à la thèse de I. C. Robin.

Echantillons

échant.	structure	figures
M1388	CdTe/ZnTe	3.2,5.5
M1408	CdTe/Zn _{0.8} Mg _{0.2} Te	3.3,4.2b
M1495	CdTe/Zn _{0.7} Mg _{0.3} Te	3.5,3.10,4.2c,4.4b,4.13
M1593	CdTe/Zn _{0.7} Mg _{0.3} Te	4.16
M1591	CdTe/MgTe/Zn _{0.7} Mg _{0.3} Te	3.6,3.11a,3.19a,4.16,4.23a,4.23c
M1589	MgTe/CdTe/MgTe/Zn _{0.7} Mg _{0.3} Te	3.7,4.16,4.23b
M1546	CdSe/ZnSe	3.11b,3.24,3.28,3.29a,3.36,4.24
M1570	CdSe/ZnSe	3.12,4.8a
M1573	CdSe/ZnSe	3.34
M1598	CdSe/ZnSe	3.9,3.13,3.15,3.19b,3.23,3.29b,4.8b

Abréviations

AFM	<i>atomic force microscopy</i>	microscopie à force atomique
ALE	<i>atomic layer epitaxy</i>	épitaxie par jets moléculaires alternés
APD	<i>avalanche photodiode</i>	photo-diode à avalanche
BB84	<i>Bennett & Brassard '84</i>	
BQ	<i>quantum dot</i>	boîte quantique
CCD	<i>charge couple device</i>	
cps	<i>counts per second</i>	coups par seconde
FWHM	<i>full width at half maximum</i>	largeur à mi-hauteur
HBT	<i>Hanbury Brown & Twiss</i>	
hh	<i>heavy hole</i>	trou lourd
lh	<i>light hole</i>	trou léger
MBE	<i>molecular beam epitaxy</i>	épitaxie par jets moléculaires
MC	<i>monolayer</i>	monocouche
MD	<i>misfit dislocation</i>	dislocation de désaccord
MEE	<i>migration enhanced epitaxy</i>	
NA	<i>numerical aperture</i>	ouverture numérique
NSOM	<i>near-field scanning optical microscopy</i>	microscopie optique à champ proche
OIL	<i>oil immersion lens</i>	lentille à immersion d'huile
PL	<i>photoluminescence</i>	photoluminescence
PM	<i>photomultiplier</i>	photomultiplicateur
RHEED	<i>reflection high energy electron diffraction</i>	diffraction d'électrons haute-énergie
SIL	<i>solid immersion lens</i>	en incidence rasante
SK	<i>Stranski-Krastanow</i>	lentille à immersion solide
TEM	<i>transmission electron microscopy</i>	microscopie électronique en transmission
TiSa	<i>titan-sapphire</i>	titan-saphir
TRPL	<i>time-resolved photoluminescence</i>	photoluminescence résolue en temps
VBO	<i>valence band offset</i>	décalage de bandes de valence
ZPL	<i>zero-phonon line</i>	raie zéro-phonon

Manifestations scientifiques

Articles

- F. Tinjod, B. Gilles, S. Moehl, K. Kheng, and H. Mariette, *II-IV quantum dot formation induced by surface energy change of a strained layer*, Appl. Phys. Lett. **82**, 4340 (2003).
- F. Tinjod, S. Moehl, K. Kheng, B. Gilles, and H. Mariette, *CdTe/Zn_{1-x}Mg_xTe self-assembled quantum dots : towards room temperature emission*, J. Appl. Phys. **95**, 102 (2004).
sélect. pour Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology **8**(26), Dec. 29 2003.
- F. Tinjod, S. Moehl, K. Kheng, and H. Mariette, *Influence of Mg on the temperature-dependent optical properties of CdTe quantum dots embedded in Zn_{0.7}Mg_{0.3}Te*, Phys. Stat. Sol. (c) **1**, 787 (2004).
- Sebastian Moehl, Frank Tinjod, Kuntheak Kheng, and Henri Mariette, *Reduction of exciton-phonon interaction due to stronger confinement in single quantum dots*, Phys. Rev. B **69**, 245318 (2004).
sélect. pour Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology **10**(1), July 7 2004.
- C. Couteau, S. Moehl, F. Tinjod, J. M. Gérard, K. Kheng, H. Mariette, J. A. Gaj, R. Romestain, and J. P. Poizat, *Correlated photon emission from a single II–VI quantum dot*, Appl. Phys. Lett. **85**, 6251 (2004).
sélect. pour Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology **10**(26), Dec. 27 2004.
sélect. pour Virtual Journal of Ultrafast Science **4**(1), Jan. 2005.
- C. Couteau, S. Moehl, J. Suffczynski, J. A. Gaj, F. Tinjod, J. M. Gérard, K. Kheng, H. Mariette, R. Romestain, and J. P. Poizat, *Photon correlations and cross-correlations from a single CdTe/ZnTe quantum dot*, Acta Physica Polonica A **106**, 169 (2004).
- C. Couteau, S. Moehl, F. Tinjod, J. Suffczynski, R. Romestain, J.-C. Vial, J.-M. Gérard, K. Kheng, et J.-P. Poizat, *Boîtes quantiques II-VI comme sources de photons uniques*, J. Phys. IV France **119**, 165 (2004).
- Sebastian Moehl, Laurent Maingault, Kuntheak Kheng, and Henri Mariette, *Enhanced carrier confinement in quantum dots by raising wetting layer state energy*, Appl. Phys. Lett. **87**, 033111 (2005).
- I. C. Robin, R. André, A. Balocchi, S. Carayon, S. Moehl, J. M. Gérard and L. Ferlazzo, *Purcell effect for CdSe/ZnSe quantum dots placed into hybrid micropillars*, Appl. Phys. Lett., à paraître.

Conférences internationales

- C. Couteau, S. Moehl, F. Tinjod, J. Suffczynski, K. Kheng, J. M. Gérard, R. Romestain, J. Ph. Poizat, *Single photons with II/VI semiconducting quantum dots*, Poster à la SSQIP “Solid State Quantum Information Processing conference”, 15/12/03-18/12/03, Amsterdam.
- C. Couteau, S. Moehl, F. Tinjod, J. Suffczynski, R. Romestain, J. A. Gaj, J. M. Gérard, K. Kheng, J.-P. Poizat, *Photon correlations from a single CdTe/ZnTe quantum dot*, Oral à la “XXXIII International School on the Physics of Semiconducting Compounds”, 28/05/04-04/06/04, Jaszowiec.
- S. Moehl, L. Maingault, K. Kheng, H. Mariette, *Engineering the wetting layer states to reach room temperature emission for CdTe quantum dot structures*, Poster à la ICPS “27th International Conference on the Physics of Semiconductors”, 26/07/04-30/07/04, Flagstaff.
- Ségolène Olivier, Laurent Grenouillet, Sebastian Moehl, Kuntheak Kheng, Jean-Michel Gérard, Christophe Couteau, Jean-Philippe Poizat, Aristide Lemaître, *Towards a high efficiency electrically-injected source of single photons for quantum cryptography*, Oral à la ECIO “European Conference on Integrated Optics”, 06/04/05-08/04/05, Grenoble.
- I. C. Robin, R. André, A. Balocchi, S. Carayon, S. Moehl, J. M. Gérard, *Purcell effect on CdSe/ZnSe quantum dots embedded in pillar microcavities*, Oral à la PLMCN “5th International Conference on Physics of Light Matter Coupling in Nanostructures”, 08/06/05-11/06/05, Glasgow.
- S. Moehl, L. Maingault, K. Kheng, H. Mariette, *CdTe/(MgTe)/ZnMgTe quantum dots for high-temperature single photon emission*, Oral au workshop PMP “Photon mediated phenomena”, 11/06/05-12/06/05, Autrans.
- S. Moehl, I. C. Robin, Y. Léger, R. André, L. Besombes, K. Kheng, *Strong heavy-hole – light-hole mixing in CdZnSe quantum dots*, Oral à la II-VI “12th International Conference on II-VI Compounds”, 12/09/05-16/09/05, Warsaw.
- R. André, I. C. Robin, A. Balocchi, S. Carayon, S. Moehl, J. M. Gérard, *Purcell Effect on CdSe/ZnSe quantum dots in pillar microcavities*, Oral à la II-VI “12th International Conference on II-VI Compounds”, 12/09/05-16/09/05, Warsaw.

Conférences nationales

- S. Moehl, F. Tinjod, K. Kheng, H. Mariette, *Influence de Mg sur les propriétés optiques de boîtes quantiques individuelles de CdTe dans des barrières $Zn_{1-x}Mg_xTe$ ($0 < x < 30\%$)*, Poster à la JNBQ “Journée Nationale Boîtes Quantiques”, 26/06/03, Marcoussis.
- S. Moehl, F. Tinjod, K. Kheng, et H. Mariette, *Etude du couplage exciton-phonon et de la fine-structure de boîtes quantiques individuelles de CdTe/ $Zn_{1-x}Mg_xTe$ par micro-photoluminescence*, Poster au Congrès général de la SFP “Société française de Physique”, 07/07/03-10/07/03, Lyon.
- C. Couteau, S. Moehl, F. Tinjod, J. Suffczynski, R. Romestain, J. C. Vial, K. Kheng, J. P. Poizat, *Boîtes Quantiques II-VI comme sources de photons uniques*, Poster au COLOQ8 “Colloque sur les Lasers et l’Optique Quantique”, 03/09/03-05/09/03, Toulouse.

- L. Maingault, S. Moehl, H. Mariette, K. Kheng, *Atteindre la luminescence à température ambiante des boîtes CdTe sur ZnTe*, Poster aux “Journées de la Matière Condensée” de la SFP “Société Française de Physique”, 30/08/04-03/09/04, Nancy.
- Y. R. Nowicki-Bringuier, M. Terrier, S. Moehl, L. Sanchez, L. Di Cioccio, A. Lemaître, B. Gayral, J. M. Gérard, *Réalisation et étude optique de microdisques semiconducteurs à boîtes quantiques intégrés sur saphir*, Poster à la Réunion du Groupe thématique n° 2 du GDR Ondes, 23/06/05-24/06/05, Marseille.

Bibliographie

- [1] W. J. Schaffer, M. D. Lind, S. P. Kowalczyk, and R. W. Grant. *Nucleation and strain relaxation at the InAs/GaAs(100) heterojunction*. J. Vac. Sci. Technol. B **1**, 688 (1983).
- [2] D. J. Eaglesham and M. Cerullo. *Dislocation-free Stranski-Krastanow growth of Ge on Si(100)*. Phys. Rev. Lett. **64**, 1943 (1990).
- [3] I. N. Stranski and L. Krastanow. *Zur Theorie der orientierten Ausscheidung von Ionenkristallen aufeinander*. Sitz. Ber. Akad. Wiss. Abt.IIB **146**, 797 (1938).
- [4] D. Litvinov, A. Rosenauer, D. Gerthsen, and N. N. Ledentsov. *Near-field optical spectroscopy of localized excitons in strained CdSe quantum dots*. Phys. Rev. B **54**, R17312 (1996).
- [5] S. H. Xin, P. D. Wang, A. Yin, C. Kim, M. Dobrowolska, J. L. Merz, and J. K. Furdyna. *Formation of self-assembling CdSe quantum dots on ZnSe by molecular beam epitaxy*. Appl. Phys. Lett. **69**, 3884 (1996).
- [6] H.-C. Ko, D.-C. Park, Y. Kawakami, S. Fujita, and S. Fujita. *Self-organized CdSe quantum dots onto cleaved GaAs (110) originating from stranski-krastanow growth mode*. Appl. Phys. Lett. **70**, 3278 (1997).
- [7] M. Arita, A. Avramescu, K. Uesugi, I. Suemune, T. Numai, H. Machida, and N. Shimoyama. *Self-organized CdSe quantum dots on (100)ZnSe/GaAs surfaces grown by metalorganic molecular beam epitaxy*. Jpn. J. Appl. Phys. Part2 **36**, 4097 (1997).
- [8] M. Ohishi, H. Saito, M. Yoneta, T. Ichikawa, and T. Fujimoto. *In situ RHEED study of CdSe/ZnSe quantum dots formation during alternate beam supply and photoluminescence properties*. J. Cryst. Growth **214/215**, 690 (2000).
- [9] K. Arai, T. Hanada, and T. Yao. *Self-organized formation processes of CdSe quantum dots studied by reflection high-energy electron diffraction*. J. Cryst. Growth **214/215**, 703 (2000).
- [10] K. Leonardi, H. Selke, H. Heinke, K. Ohkawa, D. Hommel, F. Gindele, and U. Woggon. *Formation of self-assembling II-VI semiconductor nanostructures during migration enhanced epitaxy*. J. Cryst. Growth **184/185**, 259 (1998).
- [11] A. Toropov, S. Ivanov, T. Shubina, S. Sorokin, A. Lebedev, A. Sitnikova, P. Kop'ev, M. Willander, G. Pozina, and P. Bergman. *Optical and transport properties of CdSe/ZnSe self-organized nanostructures : 1-dimensional versus 3-dimensional quantum confinement*. Jpn. J. Appl. Phys. Part1 **38**, 566 (1999).

- [12] T. Passow, H. Heinke, J. Falta, K. Leonardi, and D. Hommel. *Nondestructive detection of stacking faults for optimization of CdSe/ZnSe quantum-dot structures*. Appl. Phys. Lett. **77**, 3544 (2000).
- [13] D. Litvinov, A. Rosenauer, D. Gerthsen, H. Preis, S. Bauer, and E. Kurtz. *On the origin of the “coffee-bean” contrast in transmission electron microscopy images of CdSe/ZnSe quantum dot structures*. J. Appl. Phys. **89**, 4150 (2001).
- [14] T. Passow, K. Leonardi, H. Heinke, D. Hommel, D. Litvinov, A. Rosenauer, D. Gerthsen, J. Seufert, G. Bacher, and A. Forchel. *Quantum dot formation by segregation enhanced CdSe reorganization*. J. Appl. Phys. **92**, 6546 (2002).
- [15] M. Rabe, M. Lowisch, and F. Henneberger. *Self-assembled cdse quantum dots formation by thermally activated surface reorganization*. J. Cryst. Growth **184/185**, 248 (1998).
- [16] H. Kirmse, R. Schneider, M. Rabe, W. Neumann, and F. Henneberger. *Transmission electron microscopy investigation of structural properties of self-assembled CdSe/ZnSe quantum dots*. Appl. Phys. Lett. **72**, 1329 (1998).
- [17] D. Litvinov, A. Rosenauer, D. Gerthsen, and N. N. Ledentsov. *Character of the Cd distribution in ultrathin CdSe layers in a ZnSe matrix*. Phys. Rev. B **61**, 16819 (2000).
- [18] D. Schikora, S. Schwedhelm, D. J. As, K. Lischka, D. Litvinov, A. Rosenauer, D. Gerthsen, M. Strassburg, A. Hoffmann, and D. Bimberg. *Investigations on the Stranski-Krastanov growth of CdSe quantum dots*. Appl. Phys. Lett. **76**, 418 (2000).
- [19] D. Schikora, S. Schwedhelm, I. Kudryashov, K. Lischka, D. Litvinov, A. Rosenauer, D. Gerthsen, M. Strassburg, A. Hoffmann, and D. Bimberg. *Investigations on the formation kinetics of CdSe quantum dots*. J. Cryst. Growth **214/215**, 698 (2000).
- [20] M. Strassburg, T. Deniozou, A. Hoffmann, R. Heitz, U. W. Pohl, D. Bimberg, D. Litvinov, A. Rosenauer, D. Gerthsen, S. Schwedhelm, K. Lischka, and D. Schikora. *Coexistence of planar and three-dimensional quantum dots in CdSe/ZnSe structures*. Appl. Phys. Lett. **76**, 685 (2000).
- [21] M. Strassburg, T. Deniozou, A. Hoffmann, S. Rodt, V. Türec, R. Heitz, U. W. Pohl, D. Bimberg, D. Litvinov, and A. Rosenauer. *Optical identification of quantum dot types in CdSe/ZnSe structures*. J. Cryst. Growth **214/215**, 756 (2000).
- [22] C. S. Kim, M. Kim, J. K. Furdyna, M. Dobrowolska, S. Lee, H. Rho, L. M. Smith, H. E. Jackson, E. M. James, and Y. Xin. *Evidence for 2D precursors and interdiffusion in the evolution of self-assembled CdSe quantum dots on ZnSe*. Phys. Rev. Lett. **85**, 1124 (2000).
- [23] D. Litvinov, A. Rosenauer, D. Gerthsen, P. Kratzert, M. Rabe, and F. Henneberger. *Influence of the growth procedure on the Cd distribution in CdSe/ZnSe heterostructures : Stranski-krastanov versus two-dimensional islands*. Appl. Phys. Lett. **81**, 640 (2002).
- [24] P. Lefebvre, V. Calvo, N. Magnea, T. Taliercio, J. Allègre, and H. Mathieu. *Optical investigation of CdTe monomolecular islands in wide ZnTe/(Zn,Mg)Te quantum wells : evidence of a vertical self-ordering*. Phys. Rev. B **56**, 3907 (1997).
- [25] Y. Terai, S. Kuroda, K. Takita, T. Okuno, and Y. Masumoto. *Zero-dimensional excitonic properties of self-organized quantum dots of CdTe grown by molecular beam epitaxy*. Appl. Phys. Lett. **73**, 3757 (1998).

- [26] M. S. Jang, S. H. Oh, H. S. Lee, J. C. Choi, H. L. Park, T. W. Kim, D. C. Choo, and D. U. Lee. *Formation mechanism of CdTe self-assembled quantum dots embedded into ZnTe barriers*. Appl. Phys. Lett. **81**, 993 (2002).
- [27] G. Karczewski, S. Mackowski, M. Kutrowski, T. Wojtowicz, and J. Kossut. *Photoluminescence study of CdTe/ZnTe self-assembled quantum dots*. Appl. Phys. Lett. **74**, 3011 (1999).
- [28] K. Godo, J. H. Chang, H. Makino, T. Takai, T. Hanada, T. Yao, T. Sasao, and T. Goto. *Formation processes of CdTe quantum dots on ZnTe substrates studied by reflection high-energy electron diffraction and photoluminescence*. J. Appl. Phys. **92**, 5490 (2002).
- [29] L. Marsal, L. Besombes, F. Tinjod, K. Kheng, A. Wasiela, B. Gilles, J.-L. Rouvière, and H. Mariette. *Zero-dimensional excitons in CdTe/ZnTe nanostructures*. J. Appl. Phys. **91**, 4936 (2002).
- [30] D. Hommel, K. Leonardi, H. Heinke, H. Selke, K. Ohkawa, F. Gindele, and U. Woggon. *CdSe/ZnSe quantum dot structures : structural and optical investigations*. Phys. Stat. Sol. B **202**, 835 (1997).
- [31] J. C. Kim, H. Rho, L. M. Smith, H. E. Jackson, S. Lee, M. Dobrowolska, J. L. Merz, and J. K. Furdyna. *Spectroscopic characterization of the evolution of self-assembled CdSe quantum dots*. Appl. Phys. Lett. **73**, 3399 (1998).
- [32] J. Cibert, Y. Gobil, L. S. Dang, S. Tatarenko, G. Feuillet, P. H. Jouneau, and K. Saminadayar. *Critical thickness in epitaxial CdTe/ZnTe*. Appl. Phys. Lett. **56**, 292 (1990).
- [33] F. Tinjod. *Mécanismes de formation des boîtes quantiques semiconductrices, application aux nanostructures II-VI et étude de leurs propriétés optiques*. Ph.D. thesis, Université Joseph Fourier - Grenoble I (2003).
- [34] F. Tinjod and H. Mariette. *Self-assembled quantum dot formation induced by surface energy change of a strained two-dimensional layer*. Phys. Stat. Sol. B **241**, 550 (2004).
- [35] F. Tinjod, I.-C. Robin, R. André, K. Kheng, and H. Mariette. *Key parameters for the formation of ii-vi self-assembled quantum dots*. J. Alloys Comp. **371**, 63 (2004).
- [36] H. Mariette, L. Marsal, L. Besombes, F. Tinjod, B. Gilles, K. Kheng, and J.-L. Rouvière. *Nanostructures formation and optical properties of ii-vi semiconductor compounds*. J. Crystal Growth **237-239**, 227 (2002).
- [37] F. Tinjod, B. Gilles, S. Moehl, K. Kheng, and H. Mariette. *II-IV quantum dot formation induced by surface energy change of a strained layer*. Appl. Phys. Lett. **82**, 4340 (2003).
- [38] F. Tinjod, S. Moehl, K. Kheng, B. Gilles, and H. Mariette. *CdTe/Zn_{1-x}Mg_xTe self-assembled quantum dots : Towards room temperature emission*. J. Appl. Phys. **95**, 102 (2004).
- [39] I.-C. Robin, R. André, H. Mariette, S. Tatarenko, L. S. Dang, J.-M. Gérard, and E. Bellet-Amalric. *New method to induce 2d-3d transition of strained CdSe/ZnSe layers*. Physica E **26**, 119 (2005).
- [40] E. M. Purcell. *Spontaneous emission probabilities at radio frequencies*. Phys. Rev. **69**, 681 (1946).

- [41] E. Moreau, I. Robert, J. M. Gérard, I. Abram, L. Manin, and V. Thierry-Mieg. *Single-mode solid-state single photon source based on isolated quantum dots in pillar microcavities*. Appl. Phys. Lett. **79**, 2865 (2001).
- [42] J. M. Gérard, B. Sermage, B. Gayral, B. Legrand, E. Costard, and V. Thierry-Mieg. *Enhanced spontaneous emission by quantum boxes in a monolithic optical microcavity*. Phys. Rev. Lett. **81**, 1110 (1998).
- [43] J. M. Gérard and B. Gayral. *Strong Purcell effect for InAs quantum boxes in three-dimensional solid-state microcavities*. J. Lightw. Technol. **17**, 2089 (1999).
- [44] T. Flissikowski, A. Hundt, M. Lowisch, M. Rabe, and F. Henneberger. *Photon beats from a single semiconductor quantum dot*. Phys. Rev. Lett. **86**, 3172 (2001).
- [45] T. Gutbrod, M. Bayer, F. Forchel, P. A. Knipp, T. L. Reinecke, A. Tartakovskii, V. D. Kulakovskii, N. A. Gippius, and S. G. Tikhodeev. *Angle dependence of the spontaneous emission from confined optical modes in photonic dots*. Phys. Rev. B **59**, 2223 (1999).
- [46] H. Rigneault, J. Broudic, B. Gayral, and J. M. Gérard. *Far-field radiation from quantum boxes located in pillar microcavities*. Opt. Lett. **26**, 1595 (2001).
- [47] C. H. Bennett and G. Brassard. *Quantum cryptography : Public-key distribution and tossing*. In *Proceedings of IEEE International Conference on Computers, Systems, and Signal Processing*, p. 175 (IEEE Press, Bangalore, 1984).
- [48] C. Bennett, G. Brassard, and A. Ekert. *Quantum cryptography*. Scientific American p. 50 (Oct. 1992).
- [49] A. Muller, H. Zbinden, and N. Gisin. *Quantum cryptography over 23 km in installed under-lake telecom fibre*. Europhys. Lett. **33**, 335 (1996).
- [50] *Guide to streak cameras*. Mode d'emploi Hamamatsu.
- [51] P. Michler, A. Imamoglu, M. D. Mason, P. J. Carson, G. F. Strouse, and S. K. Buratto. *Quantum correlation among photons from a single quantum dot at room temperature*. Nature **406**, 968 (2000).
- [52] P. Michler, A. Kiraz, C. Becher, W. V. Schoenfeld, P. M. Petroff, L. Zhang, E. Hu, and A. Imamoglu. *A quantum dot single-photon turnstile device*. Science **290**, 2282 (2000).
- [53] V. Zwiller, H. Blom, P. Jonsson, N. Panev, S. Jeppesen, T. Tsegaye, E. Goobar, M.-E. Pistol, L. Samuelson, and G. Björk. *Single quantum dots emit single photons at a time : Antibunching experiments*. Appl. Phys. Lett. **78**, 2476 (2001).
- [54] V. Zwiller, P. Jonsson, H. Blom, S. Jeppesen, M.-E. Pistol, L. Samuelson, A. A. Katznelson, E. Y. Kotelnikov, V. Evtikhiev, and G. Björk. *Correlation spectroscopy of excitons and biexcitons on a single quantum dot*. Phys. Rev. A **66**, 053814 (2002).
- [55] G. Bacher, R. Weigand, J. Seufert, V. D. Kulakovskii, N. A. Gippius, A. Forchel, K. Leonardi, and D. Hommel. *Biexciton versus exciton lifetime in a single semiconductor quantum dot*. Phys. Rev. Lett. **83**, 4417 (1999).
- [56] E. Moreau, I. Robert, L. Manin, V. Thierry-Mieg, J. M. Gérard, and I. Abram. *Quantum cascade of photons in semiconductor quantum dots*. Phys. Rev. Lett. **87**, 183601 (2001).
- [57] C. Becher, A. Kiraz, P. Michler, A. Imamoglu, W. V. Schoenfeld, P. M. Petroff, L. Zhang, and E. Hu. *Nonclassical radiation from a single self-assembled InAs quantum dot*. Phys. Rev. B **63**, 121312 (2001).

- [58] D. V. Regelman, U. Mizrahi, D. Gershoni, E. Ehrenfreud, W. V. Schoenfeld, and P. M. Petroff. *Semiconductor quantum dot : a quantum light source of multicolor photons with tunable statistics*. Phys. Rev. Lett. **87**, 257401 (2001).
- [59] K. Sebald, P. Michler, T. Passow, D. Hommel, G. Bacher, and A. Forchel. *Single-photon emission of CdSe quantum dots at temperatures up to 200 K*. Appl. Phys. Lett. **81**, 2920 (2002).
- [60] E. Hecht. *Optik* (Addison-Wesley, Bonn, Reading, 1989).
- [61] M. Born and E. Wolf. *Principles of Optics* (Pergamon, Oxford, 1970).
- [62] Q. Wu, G. D. Feke, R. D. Grober, and L. P. Ghislain. *Realization of numerical aperture 2.0 using a gallium phosphide solid immersion lens*. Appl. Phys. Lett. **75**, 4064 (1999).
- [63] E. Wolf. *Electromagnetic diffraction in optical systems : I. An integral representation of the image field*. Proc. R. Soc. London **A253**, 349 (1959).
- [64] B. Richards and E. Wolf. *Electromagnetic diffraction in optical systems : II. Structure of the image field in an aplanatic system*. Proc. R. Soc. London **A253**, 358 (1959).
- [65] V. B. Jipson and C. C. Williams. *Two-dimensional modeling of an optical disk read-out*. Appl. Opt. **22**, 2202 (1983).
- [66] R. H. Webb. *Confocal optical microscopy*. Rep. Prog. Phys. **59**, 427 (1996).
- [67] D. Pohl, W. Denk, and M. Lanz. *Optical stethoscopy : image recording with resolution $\lambda/20$* . Appl. Phys. Lett. **44**, 651 (1984).
- [68] E. Betzig, M. Isaacson, H. Barshatzky, A. Lewis, and K. Lin. *Near-field scanning optical microscopy (NSOM)*. In *Scanning microscopy technologies and applications*, vol. 897 of *Proceedings of the SPIE*, p. 91 (SPIE, Washington, 1988).
- [69] J. W. Ager. *Overview of optical microscopy and optical microspectroscopy*. In *Characterization and metrology for ULSI technology*, vol. 449 of *AIP Conference Proceedings*, p. 641 (AIP Press, Woodbury, NY, 1998).
- [70] G. W. Bryant and L. Ansheng. *Near-field scanning optical microscopy imaging : theory, simulation and experiment*. In *Optical pulse and beam propagation*, vol. 3609 of *Proceedings of the SPIE*, p. 67 (SPIE, Washington, 1999).
- [71] G. Eggers, A. Rosenberger, N. Held, G. Güntherodt, and P. Fumagalli. *Polarization effects of imperfections in conducting and dielectric samples imaged with polarization-sensitive scanning near-field optical microscopy*. Appl. Phys. Lett. **79**, 3929 (2001).
- [72] H. Kawata, I. Matsumura, H. Yoshida, and K. Murata. *Fabrication of 0.2 μ m fine patterns using optical projection lithography with an oil immersion lens*. Jpn. J. Appl. Phys. Part1 **31**, 4174 (1992).
- [73] K. Tachibana, T. Someya, S. Ishida, and Y. Arakawa. *Selective growth of InGaN quantum dot structures and their microphotoluminescence at room temperature*. Appl. Phys. Lett. **76**, 3212 (2000).
- [74] M. Yoshita, T. Sasaki, M. Baba, and H. Akiyama. *Application of solid immersion lens to high-spatial resolution photoluminescence imaging of GaAs quantum wells at low temperatures*. Appl. Phys. Lett. **73**, 635 (1998).
- [75] S. M. Mansfield and G. S. Kino. *Solid immersion microscope*. Appl. Phys. Lett. **57**, 2615 (1990).

- [76] B. D. Terris, H. J. Mamin, D. Rugar, W. R. Studenmund, and G. S. Kino. *Near-field optical data storage using a solid immersion lens*. Appl. Phys. Lett. **65**, 388 (1994).
- [77] L. P. Ghislain, V. B. Elings, K. B. Crozier, S. R. Manalis, S. C. Minne, K. Wilder, G. S. Kino, and C. F. Quate. *Near-field photolithography with a solid immersion lens*. Appl. Phys. Lett. **74**, 501 (1999).
- [78] T. Sasaki, M. Baba, M. Yoshita, and H. Akiyama. *Application of solid immersion lens to high-resolution photoluminescence imaging of patterned GaAs quantum wells*. Jpn. J. Appl. Phys. Part2 **36**, L962 (1997).
- [79] K. Karrai, X. Lorenz, and L. Novotny. *Enhanced reflectivity contrast in confocal solid immersion lens microscopy*. Appl. Phys. Lett. **77**, 3459 (2000).
- [80] H. Zhao, S. Moehl, and H. Kalt. *Coherence length of excitons in a semiconductor quantum well*. Phys. Rev. Lett. **89**, 97401 (2002).
- [81] S. Moehl, H. Zhao, B. Dal Don, S. Wachter, and H. Kalt. *Solid immersion lens-enhanced nano-photoluminescence : Principle and applications*. J. Appl. Phys. **93**, 6265 (2003).
- [82] H. Zhao, B. Dal Don, S. Moehl, , H. Kalt, K. Ohkawa, and D. Hommel. *Spatiotemporal dynamics of quantum-well excitons*. Phys. Rev. B **67**, 35306 (2003).
- [83] J. A. H. Stotz and M. R. Freeman. *A stroboscopic scanning solid immersion lens microscope*. Rev. Sci. Instrum. **68**, 4468 (1997).
- [84] D. A. Fletcher, K. B. Crozier, C. F. Quate, G. S. Kino, K. E. Goodson, D. Simanovskii, and D. V. Palanker. *Near-field infrared imaging with a microfabricated solid immersion lens*. Appl. Phys. Lett. **77**, 2109 (2000).
- [85] G. E. Pikus and G. L. Bir. *Exchange interaction in excitons in semiconductors*. Sov. Phys. JETP **33**, 108 (1971).
- [86] S. V. Goupalov and E. L. Ivchenko. *Electron-hole long-range exchange interaction in semiconductor quantum dots*. J. Crystal Growth **184/185**, 393 (1998).
- [87] K. Kheng, L. Besombes, L. Marsal, F. Tinjod, B. Gilles, and H. Mariette. *Optical properties of excitons confined in a single CdTe quantum dot*. Phys. Stat. Sol. A **190**, 459 (2002).
- [88] L. Besombes. *Spectroscopie optique de boîtes quantiques uniques de semiconducteurs II-VI*. Ph.D. thesis, Université Joseph Fourier - Grenoble I (2001).
- [89] E. L. Ivchenko. *Fine structure of excitonic levels in semiconductor nanostructures*. Phys. Stat. Sol. A **164**, 487 (1997).
- [90] U. Bockelmann and G. Bastard. *Interband absorption in quantum wires. I. zero-magnetic-field case*. Phys. Rev. B **45**, 1688 (1992).
- [91] T. Tanaka, J. Singh, Y. Arakawa, and P. Bhattacharya. *Near band edge polarization dependence as a probe of structural symmetry in GaAs/AlGaAs quantum dot structures*. Appl. Phys. Lett. **62**, 756 (1993).
- [92] L. C. Andreani and F. Bassani. *Exchange interaction and polarisation effects in quantum-well excitons*. Phys. Rev. B **41**, 7536 (1990).
- [93] E. Blackwood, M. J. Snelling, R. T. Harley, S. R. Andrews, and C. T. B. Foxon. *Exchange interaction of excitons in GaAs heterostructures*. Phys. Rev. B **50**, 14246 (1994).

- [94] D. Gammon, E. S. Snow, B. V. Shanabrook, D. S. Katzer, and D. Park. *Fine structure in the optical spectra of single GaAs quantum dots*. Phys. Rev. Lett. **76**, 3005 (1996).
- [95] S. V. Gupalov, E. L. Ivchenko, and A. V. Kavokin. *Fine structure of localized exciton levels in quantum wells*. JETP **86**, 388 (1998).
- [96] V. D. Kulakovskii, G. Bacher, R. Weigand, T. Kummell, A. Forchel, E. Borovitskaya, K. Leonardi, and D. Hommel. *Fine structure of biexciton emission in symmetric and asymmetric CdSe/ZnSe single quantum dots*. Phys. Rev. Lett. **82**, 1780 (1999).
- [97] B. Patton, W. Langbein, and U. Woggon. *Trion, biexciton, and exciton dynamics in single self-assembled CdSe quantum dots*. Phys. Rev. B **68**, 125316 (2003).
- [98] R. Weigand, J. Seufert, G. Bacher, V. D. Kulakovskii, T. Kummell, A. Forchel, K. Leonardi, and D. Hommel. *Spin and exchange effects in CdSe/ZnSe quantum dots probed by single-dot spectroscopy*. J. Cryst. Growth **214/215**, 737 (2000).
- [99] L. Besombes, K. Kheng, and D. Martrou. *Exciton and biexciton fine structure in single elongated islands grown on a vicinal surface*. Phys. Rev. Lett. **85**, 425 (2000).
- [100] L. Besombes, L. Marsal, K. Kheng, T. Charvolin, L. S. Dang, A. Wasiela, and H. Mariette. *Fine structure of the exciton in a single asymmetric CdTe quantum dot*. J. Cryst. Growth **214/215**, 742 (2000).
- [101] L. Besombes, K. Kheng, D. Martrou, N. Magnea, and T. Charvolin. *Fine structure of exciton localized states in CdTe/CdMgTe narrow quantum well grown on a vicinal surface*. Phys. Stat. Sol. A **178**, 197 (2000).
- [102] O. Benson, C. Santori, M. Pelton, and Y. Yamamoto. *Regulated and entangled photons from a single quantum dot*. Phys. Rev. Lett. **84**, 2513 (2000).
- [103] K. Kheng, R. T. Cox, M. Y. d'Aubigne, F. Bassani, K. Saminadayar, and S. Tarentenko. *Observation of negatively charged excitons x^- in semiconductor quantum wells*. Phys. Rev. Lett. **71**, 1752 (1993).
- [104] L. Besombes, K. Kheng, L. Marsal, and H. Mariette. *Charged excitons in single CdTe quantum dots*. Physica E **13**, 134 (2002).
- [105] J. Puls, M. Rabe, H.-J. Wunsche, and F. Henneberger. *Magneto-optical study of the exciton fine structure in self-assembled CdSe quantum dots*. Phys. Rev. B **60**, r16303 (1999).
- [106] A. Arnoult. *Dopage par modulation d'heterostructures de semiconducteurs II-VI semimagnetiques en pitaxie par jets moleculaires*. Ph.D. thesis, Universite Joseph Fourier - Grenoble I (1998).
- [107] V. Turck, S. Rodt, O. Stier, R. Heitz, R. Engelhardt, U. W. Pohl, D. Bimberg, and R. Steingruber. *Effect of random field fluctuations on excitonic transitions of individual CdSe quantum dots*. Phys. Rev. B **61**, 9944 (2000).
- [108] A. L. Efros and M. Rosen. *Random telegraph signal in the photoluminescence intensity of a single quantum dot*. Phys. Rev. Lett. **78**, 1110 (1997).
- [109] J. Seufert, R. Weigand, G. Bacher, T. Kummell, A. Forchel, K. Leonardi, and D. Hommel. *Spectral diffusion of the exciton transition in a single self-organized quantum dot*. Appl. Phys. Lett. **76**, 1872 (2000).
- [110] S. A. Empedocles, D. J. Norris, and M. G. Bawendi. *Photoluminescence spectroscopy of single CdSe nanocrystallite quantum dots*. Phys. Rev. Lett. **77**, 3873 (1996).

- [111] L. Besombes, K. Kheng, L. Marsal, and H. Mariette. *Few-particle effects in single CdTe quantum dots*. Phys. Rev. B **65**, 121314 (2002).
- [112] C. Kammerer, C. Voisin, G. Cassaboïs, C. Delalande, P. Roussignol, F. Klopff, J. P. Reithmaier, A. Forchel, and J. M. Gérard. *Line narrowing in single semiconductor quantum dots : Toward the control of environment effects*. Phys. Rev. B **66**, 041306 (2002).
- [113] C. Santori, D. Fattal, J. Vučković, G. S. Solomon, and Y. Yamamoto. *Indistinguishable photons from a single-photon device*. Nature **419**, 594 (2002).
- [114] P. Thompson, D. E. Cox, and J. B. Hastings. *Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron X-ray data from Al₂O₃*. J. Appl. Cryst. **20**, 79 (1987).
- [115] B. P. Zhang, Y. Q. Li, T. Yasuda, W. X. Wang, Y. Segawa, K. Edamatsu, and T. Itoh. *Intermittent photoluminescence and thermal ionization of ZnCdSe/ZnSe quantum dots grown by molecular beam epitaxy*. Appl. Phys. Lett. **73**, 1266 (1998).
- [116] B. Lounis and W. E. Moerner. *Single photons on demand from a single molecule at room temperature*. Nature **407**, 491 (2000).
- [117] P. Havrylak. *Excitonic artificial atoms : Engineering optical properties of quantum dots*. Phys. Rev. B **60**, 5597 (1999).
- [118] S. Rodt, R. Heitz, A. Schliwa, R. L. Sellin, F. Guffarth, and D. Bimberg. *Repulsive exciton-exciton interaction in quantum dots*. Phys. Rev. B **68**, 035331 (2003).
- [119] F. Gindele, U. Woggon, W. Langbein, J. M. Hvam, K. Leonardi, D. Hommel, and H. Selke. *Excitons, biexcitons, and phonons in ultrathin CdSe/ZnSe quantum structures*. Phys. Rev. B **60**, 8773 (1999).
- [120] C. Santori, M. Pelton, G. Solomon, Y. Dale, and Y. Yamamoto. *Triggered single photons from a quantum dot*. Phys. Rev. Lett. **86**, 1502 (2001).
- [121] A. Kiraz, S. Fälth, C. Becher, B. Gayral, W. V. Schoenfeld, P. M. Petroff, L. Zhang, E. Hu, and A. Imamoglu. *Photon correlation spectroscopy of single quantum dot*. Phys. Rev. B **65**, 161303 (2002).
- [122] S. M. Ulrich, S. Strauf, P. Michler, G. Bacher, and A. Forchel. *Triggered polarization-correlated photon pairs from a single CdSe quantum dot*. Appl. Phys. Lett. **83**, 1848 (2003).
- [123] M. Koch. *Study of the decay dynamics of the exciton and trion in cdse quantum dots* (1998). Rapport de Stage, Université Joseph Fourier - Grenoble I.
- [124] H. W. van Kesteren, E. C. Cosman, W. A. J. A. van der Poel, and C. T. Foxon. *Fine structure of excitons in type-II GaAs/AlAs quantum wells*. Phys. Rev. B **41**, 5283 (1990).
- [125] T. Flissikowski, I. A. Akimov, A. Hundt, and F. Henneberger. *Single-hole spin relaxation in a quantum dot*. Phys. Rev. B **68**, 161309 (2003).
- [126] A. V. Koudinov, I. A. Akimov, Y. G. Kusrayev, and F. Henneberger. *Optical and magnetic anisotropies of the hole states in Stranski-Krastanov quantum dots*. Phys. Rev. B **70**, 241305 (2004).
- [127] M. Bayer, G. Ortner, O. Stern, A. Kuther, A. A. Gorbunov, A. Forchel, P. Hawrylak, S. Fafard, K. Hinzer, T. L. Reinecke, S. N. Walck, J. P. Reithmaier, F. Klopff, and F. Schäfer. *Fine structure of neutral and charged excitons in self-assembled in(ga)as/(al)gaas quantum dots*. Phys. Rev. B **65**, 195315 (2002).

- [128] L. Besombes. Communication privée.
- [129] E. Dekel, D. V. Regelman, D. Gershoni, E. Ehrenfreund, W. V. Schoenfeld, and P. M. Petroff. *Cascade evolution and radiative recombination of quantum dot multiexcitons studied by time-resolved spectroscopy*. Phys. Rev. B **62**, 11038 (2000).
- [130] C. Santori, G. S. Solomon, M. Pelton, and Y. Yamamoto. *Time-resolved spectroscopy of multiexcitonic decay in an InAs quantum dot*. Phys. Rev. B **65**, 073310 (2002).
- [131] H. Kalt, J. Collet, S. D. Baranovskii, R. Saleh, P. Thomas, L. S. Dang, and J. Cibert. *Optical- and acoustical-phonon-assisted hopping of localized excitons in CdTe/ZnTe quantum wells*. Phys. Rev. B **45**, 4253 (1992).
- [132] S. Rudin, T. L. Reinecke, and B. Segall. *Temperature-dependent exciton linewidths in semiconductors*. Phys. Rev. B **42**, 11218 (1990).
- [133] X. B. Zhang, T. Taliercio, S. Kolliakos, and P. Lefebvre. *Influence of electron-phonon interaction on the optical properties of iii nitride semiconductors*. J. Phys. : Condens. Matter **13**, 7053 (2001).
- [134] P. Y. Yu and M. Cardona. *Fundamentals of semiconductors* (Springer, Berlin, 1999).
- [135] T. Takagahara. *Theory of exciton dephasing in semiconductor quantum dots*. Phys. Rev. B **60**, 2638 (1999).
- [136] L. Besombes, K. Kheng, L. Marsal, and H. Mariette. *Acoustic phonon broadening mechanism in single quantum dot emission*. Phys. Rev. B **63**, 155307 (2001).
- [137] L. Besombes, K. Kheng, D. Martrou, N. Magnea, and T. Charvolin. *Exciton-acoustic phonon coupling in single CdTe quantum dots*. Phys. Stat. Sol. B **224**, 621 (2001).
- [138] E. J. Mayer, N. T. Pelekanos, J. Kuhl, N. Magnea, and H. Mariette. *Homogeneous linewidths of excitons in CdTe/(Cd,Zn)Te single quantum wells*. Phys. Rev. B **51**, 17263 (1995).
- [139] I. Favero, G. Cassaboïs, R. Ferreira, D. Darson, C. Voisin, J. Tignon, C. Delalande, G. Bastard, P. Roussignol, and J. M. Gérard. *Acoustic phonon sidebands in the emission line of single InAs/GaAs quantum dots*. Phys. Rev. B **68**, 233301 (2003).
- [140] G. D. Mahan. *Many-particle physics* (Plenum Press, New York, 1990).
- [141] M. Brousseau. *Les défauts ponctuels dans les semiconducteurs* (Les Editions de Physique, Les Ulis, 1988).
- [142] X.-Q. Li and Y. Arakawa. *Optical linewidths in an individual quantum dot*. Phys. Rev. B **60**, 1915 (1999).
- [143] H. Zhao and H. Kalt. *Energy-dependent Huang-Rhys factor of free excitons*. Phys. Rev. B **68**, 125309 (2003).
- [144] E. Peter, J. Hours, P. Senellart, A. Vasanelli, A. Cavanna, J. Bloch, and J. M. Gérard. *Phonon sidebands in exciton and biexciton emission from single GaAs quantum dots*. Phys. Rev. B **69**, 041307 (2004).
- [145] A. Hundt, T. Flissikowski, M. Lowisch, M. Rabe, and F. Henneberger. *Excitation spectrum, relaxation and coherence of single self-assembled CdSe quantum dots*. Phys. Stat. Sol. B **224**, 159 (2001).
- [146] P. Borri, W. Langbein, S. Schneider, U. Woggon, R. L. Sellin, D. Ouyang, and D. Bimberg. *Ultralong dephasing time in InGaAs quantum dots*. Phys. Rev. Lett. **87**, 157401 (2001).

- [147] P. Borri, W. Langbein, S. Schneider, U. Woggon, R. L. Sellin, D. Ouyang, and D. Bimberg. *Relaxation and dephasing of multiexcitons in semiconductor quantum dots*. Phys. Rev. Lett. **89**, 187401 (2002).
- [148] Y. Viale, P. Gilliot, O. Crégut, J.-P. Likforman, M. Gallart, B. Hönerlage, K. Kheng, and H. Mariette. *Selective excitation through multiphonon emission of ZnCdTe quantum dots embedded in Zn-rich ZnCdTe quantum wells*. Phys. Rev. B **69**, 115324 (2004).
- [149] Landold-Börnstein. *Semiconductors, Physics of IV, III-V, II-VI and I-VII compounds* (Springer, Berlin, 1982).
- [150] E. A. Muljarov and R. Zimmermann. *Dephasing in quantum dots : Quadratic coupling to acoustic phonons*. Phys. Rev. Lett. **93**, 237401 (2004).
- [151] M. Gurioli, J. Martinez-Pastor, M. Colocci, C. Deparis, B. Chastaingt, and J. Massies. *Thermal escape of carriers out of GaAs/Al_xGa_{1-x}As quantum-well structures*. Phys. Rev. B **46**, 6922 (1992).
- [152] L. C. Andreani. *Radiative lifetime of free excitons in quantum wells*. Sol. Stat. Comm. **77**, 641 (1991).
- [153] S. Mackowski, G. Prechtel, W. Heiss, F. V. Kyrychenko, G. Karczewski, and J. Kosut. *Impact of carrier redistribution on the photoluminescence of CdTe self-assembled quantum dot ensembles*. Phys. Rev. B **69**, 205325 (2004).
- [154] A. Vasanelli, R. Ferreira, and G. Bastard. *Continuous absorption background and decoherence in quantum dots*. Phys. Rev. Lett. **89**, 216804 (2002).
- [155] R. Oulton, J. J. Finley, A. I. Tartakovskii, D. J. Mowbray, M. S. Skolnick, M. Hopkinson, A. Vasanelli, R. Ferreira, and G. Bastard. *Continuum transitions and phonon coupling in single self-assembled Stranski-Krastanow quantum dots*. Phys. Rev. B **68**, 235301 (2003).
- [156] C. Kammerer, G. Cassaboïs, C. Voisin, C. Delalande, P. Roussignol, A. Lemaître, and J. M. Gérard. *Efficient acoustic phonon broadening in single self-assembled InAs/GaAs quantum dots*. Phys. Rev. B **65**, 033313 (2001).
- [157] C. Kammerer, G. Cassaboïs, C. Voisin, C. Delalande, P. Roussignol, and J. M. Gérard. *Photoluminescence up-conversion in single self-assembled InAs/GaAs quantum dots*. Phys. Rev. Lett. **87**, 207401 (2001).
- [158] B. Gil, D. J. Dunstan, J. Calatayud, H. Mathieu, and J. P. Faurie. *Electronic structure of cadmium-telluride – zinc-telluride strained-layer superlattices under pressure*. Phys. Rev. B **40**, 5522 (1989).
- [159] J. M. Hartmann, J. Cibert, F. Kany, H. Mariette, M. Charleux, P. Alleysson, R. Langer, and G. Feuillet. *CdTe/MgTe heterostructures : growth by atomic layer epitaxy and determination of mgte parameters*. J. Appl. Phys. **80**, 6257 (1996).
- [160] B. Kuhn-Heinrich, W. Ossau, H. Heinke, F. Fischer, T. Litz, A. Waag, and G. Landwehr. *Optical investigation of confinement and strain effects in CdTe/(CdMg)Te quantum wells*. Appl. Phys. Lett. **63**, 2932 (1993).
- [161] Y. M. Niquet. *Etude d'hétérostructures ii-vi contraintes en tension ZnTe/ZnMgTe*. (1996). Rapport de stage équipe mixte CEA-CNRS Grenoble.
- [162] S.-F. Ren, Z.-Q. Gu, and Y.-C. Chang. *Electronic properties of (ZnSe)_m(Cd_{1-x}Zn_xSe)_n superlattices*. Phys. Rev. B **49**, 7569 (1994).

- [163] S. Wachter, B. Dal Don, M. Schmidt, M. Baldauf, A. Dinger, E. Kurtz, C. Klingshirn, and H. Kalt. *Relaxation of localized excitons in CdSe/ZnSe heterostructures containing quantum islands of different sizes*. Phys. Stat. Sol. B **224**, 437 (2001).
- [164] D. Lüerßen, R. Bleher, and H. Kalt. *High-precision determination of the temperature-dependent band-gap shrinkage due to the electron-phonon interaction in GaAs*. Phys. Rev. B **61**, 15812 (2000).
- [165] A. Kiraz, P. Michler, C. Becher, B. Gayral, A. Imamoglu, L. Zhang, E. Hu, W. V. Schoenfeld, and P. M. Petroff. *Cavity-quantum electrodynamics using a single InAs quantum dot in a microdisk structure*. Appl. Phys. Lett. **78**, 3932 (2001).
- [166] P. Hlídek, J. Bok, J. Franc, and R. Grill. *Refractive index of CdTe : Spectral and temperature dependence*. J. Appl. Phys. **90**, 1672 (2001).
- [167] R. Pässler. *Parameter sets due to fittings of the temperature dependencies of fundamental bandgaps in semiconductors*. Phys. Stat. Sol. B **216**, 975 (1999).
- [168] R. Pässler and G. Oelgart. *Appropriate analytical description of the temperature dependence of exciton peak positions in GaAs/Al_xGa_{1-x}As multiple quantum wells and the $\gamma_{8v} - \gamma_{6c}$ gap of GaAs*. J. Appl. Phys. **82**, 2611 (1997).
- [169] R. Pässler, E. Griehl, H. Riepl, G. Lautner, S. Bauer, H. Preis, W. Gebhardt, B. Buda, D. J. As, D. Schikora, K. Lischka, K. Papagelis, and S. Ves. *Temperature dependence of exciton peak energies in ZnS, ZnSe, and ZnTe epitaxial films*. J. Appl. Phys. **86**, 4403 (1999).
- [170] R. Pässler. *Temperature dependence of exciton peak energies in multiple quantum wells*. J. Appl. Phys. **83**, 3356 (1998).
- [171] S. Strauf, P. Michler, M. Klude, D. Hommel, G. Bacher, and A. Forchel. *Quantum optical studies on individual acceptor bound excitons in a semiconductor*. Phys. Rev. Lett. **89**, 177403 (2002).
- [172] R. Brouri, A. Beveratos, J.-P. Poizat, and P. Grangier. *Photon antibunching in the fluorescence of individual color centers in diamond*. Opt. Lett. **25**, 1294 (2000).
- [173] A. Beveratos, R. Brouri, T. Gacoin, J.-P. Poizat, and P. Grangier. *Nonclassical radiation from diamond nanocrystals*. Phys. Rev. A **64**, 61802 (2001).
- [174] A. Beveratos, S. Kühn, R. Brouri, T. Gacoin, J.-P. Poizat, and P. Grangier. *Room temperature stable single-photon source*. Eur. Phys. J. D **18**, 191 (2002).
- [175] V. Zwiller, T. Aichele, W. Seifert, J. Persson, and O. Benson. *Generating visible single photons on demand with single InP quantum dots*. Appl. Phys. Lett. **82**, 1509 (2003).
- [176] M. Pelton, C. Santori, J. Vučković, B. Zhang, G. S. Solomon, J. Plant, and Y. Yamamoto. *Efficient source of single photons : a single quantum dot in a micropost microcavity*. Phys. Rev. Lett. **89**, 233602 (2002).
- [177] O. Labeau, P. Tamarat, and B. Lounis. *Temperature dependence of the luminescence lifetime of single CdSe/ZnS quantum dots*. Phys. Rev. Lett. **90**, 257404 (2003).
- [178] C. Couteau, S. Moehl, J. Suffczyński, J. A. Gaj, F. Tinjod, J. M. Gérard, K. Kheng, H. Mariette, R. Romestain, and J. P. Poizat. *Photon correlations and cross-correlations from single CdTe/ZnTe quantum dot*. Acta Phys. Polon. A **106**, 169 (2004).

-
- [179] E. Moreau. *Etude d'une source solide monomode de photons uniques constituée par une boîte quantique semi-conductrice dans une microcavité optique*. Ph.D. thesis, Université Paris-Sud Orsay (2002).
 - [180] S. Mackowski, L. M. Smith, H. E. Jackson, W. Heiss, J. Kossut, and G. Karczewski. *Optical properties of annealed CdTe self-assembled quantum dots*. Appl. Phys. Lett. **83**, 254 (2003).
 - [181] W. Langbein, P. Borri, U. Woggon, V. Stavarache, D. Reuter, and A. D. Wieck. *Control of fine-structure splitting and biexciton binding in $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ quantum dots by annealing*. Phys. Rev. B **69**, 161301 (2004).